



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

농학석사 학위논문

폴리비닐알콜/
셀룰로오스 트리아세테이트
전기방사 섬유 이중층에 의한
종이 강도 보강

Electrospun bilayer of
Poly(vinyl alcohol)/cellulose triacetate fibers
for reinforcement of paper

2017년 8월

서울대학교 대학원
바이오시스템 · 소재학부
바이오소재공학전공

정 은 수

폴리비닐알콜/
셀룰로오스 트리아세테이트
전기방사 섬유 이중층에 의한
종이 강도 보강

지도 교수 현 진 호

이 논문을 농학석사 학위논문으로 제출함
2017년 5월

서울대학교 대학원
바이오시스템 · 소재학부
바이오소재공학전공
정 은 수

정은수의 농학석사 학위논문을 인준함
2017년 6월

위 원 장 _____ 이 기 훈 _____ (인)

부위원장 _____ 현 진 호 _____ (인)

위 원 _____ 기 창 석 _____ (인)

초 록

본 연구에서는 종이의 강도를 보강하기 위하여 종이 표면에 나노 섬유와 마이크로 섬유 이중층을 전기방사 기법으로 도입하였다. 종이 위에 폴리비닐알콜 (Polyvinyl alcohol, PVA) 나노 섬유를 먼저 방사하고 그 위에 셀룰로오스 트리아세테이트 (Cellulose triacetate, CTA) 마이크로 섬유를 방사하였으며 최종적으로 종이/PVA 나노 섬유/CTA 마이크로 섬유 세 개의 층으로 이루어진 다층 구조를 형성하였다. 전기방사로 제조된 섬유의 구조는 전계방출주사현미경을 이용하여 관찰하였으며 박리 강도, 인장 지수, 내절도, 가역성 및 보존성을 평가하여 종이 강도 보강 능력을 평가하였다. PVA 섬유 단일층을 종이 위에 전기방사한 경우, 접착 가능한 비표면적의 증가에 따른 종이 섬유와 PVA 나노 섬유 간 fiber/fiber joint의 생성으로 인해 결합력이 발생하였으나 인장 지수 및 내절도의 향상은 관찰되지 않았다. CTA 섬유 단일층을 동일한 방법으로 종이에 도입한 경우에는 마이크로 단위의 직경을 가지는 섬유가 생성되었다. 그러나 종이의 무게 및 두께의 증가가 급격하게 발생하여 내절도는 증가하였으나 인장 지수는 CTA 섬유의 방사 시간이 길어질수록 감소하였다. 또한 종이와 CTA 마이크로 섬유간 결합력이 없어 안정적인 복합체를 형성하지 못하였다.

PVA 나노/CTA 마이크로 섬유 이중층을 종이에 도입한 경우, PVA 나노 섬유 방사 시간이 증가함에 따라 박리 강도가 향상되었고 CTA 마

이크로 섬유 방사 시간이 증가함에 따라 인장 지수와 내절도가 향상되었다. 이에 따라 종이 복합체의 물리적 강도 및 무게, 두께 등의 요소를 함께 고려하여 최적의 방사 조건을 확립하였다. 최적 조건에서 제조된 나노/마이크로 섬유 이중층은 짧은 시간 수분에 노출시켜 종이에서 쉽게 제거할 수 있었고 105 °C의 고온에서도 인장 지수와 내절도를 유지하였다. 인공 가속 노화시킨 열화 종이를 제조하여 최적 조건하에서 이중층을 복합화 하였으며 동일한 강도의 향상을 확인할 수 있었다. 이를 바탕으로 실제 구입한 고문서에 적용하여 전기방사에 의한 섬유 이중층 도입이 향후 문화재 복원 및 보강 기술로 응용 가능성을 살펴보았다.

주요어 : 폴리비닐알콜, 셀룰로오스 트리아세테이트, 전기방사, 나노/마이크로 섬유 이중층 구조체, 강도 보강, 고문서 복원

학 번 : 2015-23030

목 차

제 1 장 서론	1
제 2 장 문헌 연구	5
2.1 강도 향상을 위한 종이 보강 기술	5
2.2 고분자의 전기방사	11
2.2.1 폴리비닐알콜 전기방사	13
2.2.2 셀룰로오스 트리아세테이트 전기방사	14
제 3 장 재료 및 방법	17
3.1 재료 및 시약	17
3.2 전기방사 섬유의 제조 및 특성	18
3.2.1 폴리비닐알콜 나노 섬유의 제조	18
3.2.2 셀룰로오스 트리아세테이트 마이크로 섬유의 제조	18
3.2.3 나노/마이크로 섬유 이중층 전기방사	19
3.2.4 전기방사 섬유의 형태학적 구조	19
3.3 전기방사 섬유를 이용한 종이 복합체 제조 및 보강 특성	20
3.3.1 전기방사 섬유의 도입	20
3.3.2 전기방사 섬유의 종이 보강 특성	20
3.4 인공 노화 종이 제조 및 특성	24
3.4.1 인공 노화 종이 제조	24
3.4.2 특성 분석	25
3.5 나노/마이크로 섬유 이중층에 의한 노화 종이의 보강 특성 .	25
3.5.1 나노/마이크로 섬유 이중층이 도입된 인공 노화 종이 복합 체 제조	25
3.5.2 나노/마이크로 섬유 이중층이 도입에 의한 인공 노화 종이 보강 특성	26

3.6 고문서의 손상 유형에 따른 이중층 전기 방사 섬유 적용	26
제 4 장 결과 및 고찰	29
4.1 전기방사 섬유 구조 및 특성	29
4.1.1 폴리비닐알콜 나노 섬유의 구조 및 특성	29
4.1.2 셀룰로오스 트리아세테이트 마이크로 섬유의 구조 및 특성	31
4.2 단일층 전기방사 섬유를 이용한 종이 복합체 보강	33
4.2.1 나노 및 마이크로 섬유가 방사된 종이 복합체의 형태학적 구조	33
4.2.2 종이의 두께	38
4.2.3 종이의 무게	40
4.2.4 박리강도	41
4.2.5 인장지수	41
4.2.6 내절도	44
4.3 이중층 전기방사 섬유를 이용한 종이 복합체 보강	47
4.3.1 종이 복합체의 형태학적 구조	47
4.3.2 종이 복합체의 두께	50
4.3.3 종이 복합체의 무게	50
4.3.4 박리강도	52
4.3.5 인장지수	56
4.3.6 내절도	58
4.3.7 가역성	59
4.3.8 보존성	62
4.4 인공 노화 종이의 특성	65
4.4.1 표면 구조	65
4.4.2 백색도	65
4.4.3 인장지수	67

4.4.4 내절도	67
4.5 이중층 전기방사 섬유를 이용한 인공 노화 종이 강도 보장 .	69
4.5.1 인장지수	69
4.5.2 내절도	71
4.6 고문서의 손상 유형에 따른 이중층 전기 방사 섬유 적용	72
 제 5 장 결 론	 74
 참고 문헌	 77
 Abstract	 84

List of Figures

Figure 1 Components of cellulose fiber extracted from wood resources	6
Figure 2 Scheme of the electrospinning set up	12
Figure 3 Scheme splitting resistance test	22
Figure 4 Types of damaged old paper. (A) Punched and (B) split	28
Figure 5 FE–SEM images of electrospun polyvinyl alcohol(PVA) nanofibers (Scale: 2 μm)	30
Figure 6 FE–SEM images of electrospun cellulose triacetate (CTA) microfibers (Scale: 50 μm)	32
Figure 7 FE–SEM images of (A) untreated paper, (B) reinforced paper by electrospun PVA nanofibers for 60 minutes with 500 X and (C) 5,000 X (Scale: 20 μm for A, B and 2 μm for C)	34
Figure 8 FE–SEM images of cross section of (A) untreated paper and (B) reinforced paper by electrospun PVA nanofibers (Scale: 20 μm)	36
Figure 9 FE–SEM images of (A) untreated paper and (B) reinforced paper by electrospun CTA microfibers for 60 minutes (Scale: 20 μm)	37
Figure 10 (A) Thickness, (B) weight increment and (C) fiber weight per square of paper reinforced by electrospun PVA nanofibers or CTA microfibers as	

electrospinning time	39
Figure 11 (A) Tensile strength, (B) tensile index of electrospun PVA nanofibers/paper complex, (C) tensile strength and (D) tensile index of electrospun CTA microfibers/paper complex	43
Figure 12 Folding endurance of paper reinforced by electrospun (A) PVA nanofibers and (B) CTA microfibers	45
Figure 13 FE–SEM images of electrospun PVA/CTA bilayer complex. (A) Surface and (B) cross section (Scale: 20 μm for A and 50 μm for B)	49
Figure 14 (A) Thickness and (B) weight increment of paper reinforced by electrospun PVA/CTA bilayer complex	51
Figure 15 Splitting resistance of paper reinforced by electrospun PVA/CTA bilayer complex	53
Figure 16 FE–SEM images of surface. (A) Paper reinforced by electrospun PVA/CTA bilayer complex and (B) CTA microfibers peeled from reinforced paper after splitting resistance test	55
Figure 17 (A) Tensile index and (B) folding endurance of paper reinforced by electrospun PVA/CTA bilayer complex	57
Figure 18 FE–SEM images of surface. (A) Untreated paper and (B) reinforced paper by electrospun PVA/CTA bilayer complex after soaking in distilled water for 30 seconds (Scale: 20 μm)	61

Figure 19 (A) Tensile index and (B) folding endurance of paper reinforced by electrospun PVA/CTA bilayer complex depending on aging time	63
Figure 20 FE–SEM images of surface. (A) Untreated paper and (B) paper aged for 27 days (Scale: 20 μm) ...	66
Figure 21 (A) ISO brightness, (B) tensile index and (C) folding endurance of paper depending on aging time .	68
Figure 22 (A) Tensile index and (B) folding endurance of aged paper reinforced by electrospun PVA/CTA bilayer complex	70
Figure 23 Appearance of damaged old paper after reinforcing with electrospun PVA/CTA fiber bilayer complex; damaged type of (A) punched and (B) split	73

제 1 장 서 론

산화(Oxidation)나 산촉매가수분해(acid catalyst hydrolysis)로 인해 셀룰로오스 결정구조가 분해되어 취약해진 종이의 강도 보강은 인장 지수나 내절도와 같은 단순한 물리적 수치의 증가뿐만 아니라 가역성, 보존성, 응용 가능성 등의 각도에서 접근해야만 한다. 첫째로 원본 자료의 변형을 최소화하고 둘째로 추후에 더 나은 보강 법이 개발되었을 시 적용 가능 하도록 원래의 상태로 되돌릴 수 있어야 하며 마지막으로 물리적으로 훼손된 부분이 보강되어야하기 때문이다[1]. 종이의 강도는 섬유 자체의 강도와 섬유 간 결합력으로 결정된다[2]. 종이를 구성하는 섬유의 노화가 시작되면 원래의 물성으로 되돌리는 것은 불가능하다. 따라서 종이의 강도 보강법에는 종이의 노화가 천천히 진행되도록 하거나 종이가 가진 물리적 성질을 유지할 수 있도록 하는 보존적 처리법과 종이를 구성하는 섬유들 사이의 결합력을 높여주어 물리적 강도를 직접적으로 향상시켜 주는 적극적 보강법 두 가지가 있다[3, 4]. 보존적 보강법으로는 셀룰로오스 분자 체인이 분해되는 것을 막기 위해 종이 내부의 산성을 중성화시키는 탈산처리(deacidification)가 가장 많이 이용된다[5]. 종이의 강도를 직접 보강하는 대표적인 방법으로는 종이를 구성하는 천연고분자인

셀룰로오스와 화학적 · 물리적 성질이 유사한 셀룰로오스 유도체를 이용한 표면 코팅 기법이 있다[6]. 셀룰로오스 유도체 중에서도 carboxymethyl cellulose (CMC), methyl cellulose (MC), hydroxypropyl cellulose (HPC), ethyl cellulose (EC) 등이 가장 많이 이용된다[1, 3, 5, 7]. 셀룰로오스 유도체를 이용한 표면 코팅 처리는 고분자 용액을 단순 분무하므로 처리 과정이 복잡하지 않다는 것이 장점이지만 강도 향상성과 보존성이 떨어진다. 특히 고분자 용액이 종이와 직접적으로 반응하기 때문에 종이에 가해지는 용매의 영향을 최소화 하기 위해 유도체들 중에서도 수용성 소재만 이용할 수 있다는 한계가 있다. 이를 극복하고자 최근 종이 강도에 fiber/fiber joint가 미치는 영향에 주목한 연구들이 수행되고 있다[8, 9]. Fiber/fiber joint란 종이를 구성하는 섬유가 다른 섬유와 만나 네트워크 구조를 형성하는 지점을 일컫는 말로, 섬유에 많이 존재할수록 종이가 외부에서 받는 물리적 힘이 joint에서 분산되기 쉬우므로 종이의 강도는 증가한다[10]. 또한 layer-by-layer 기술로 종이의 표면을 다층의 고분자층으로 개질시켜 섬유층 사이 가교 역할을 부여하여 종이의 강도를 향상시킨 연구도 보고된 바 있다[11].

이에 본 연구에서는 fiber/fiber joint를 증가시켜 종이의 강도를 직접적으로 향상시켜 줌과 동시에 보존성까지 높일 수 있는 방법으로 전기방사를 이용하여 다층구조 복합체를 도입하였다. 종이의 표면에 나노 섬유와 마이크로 섬유를 이중층 구조로

도입하여 종이에 손상을 입히지 않으면서 인장 지수, 내절도, 박리 강도를 향상시키고 가역성과 보존성을 획득하였으며 실제 노화된 종이에 적용하여 훼손된 부분을 복원하고자 하였다. 사용된 고분자는 폴리비닐알콜(Polyvinyl alcohol, PVA)로, 나노 섬유 제작을 위한 전기방사에 가장 많이 이용되는 고분자이다. 폴리비닐아세테이트(Polyvinyl acetate)를 가수분해하거나 에스테르 교환을 통해 획득할 수 있으며 내유성, 내마모성, 접착력이 뛰어나며 부분적으로 가수 분해된 PVA의 경우 실온의 물에서 용해될 수 있어 전기방사를 이용한 섬유로의 가공성이 용이하다[12]. 전기방사로 제조된 PVA 섬유는 직경이 나노 단위로 매우 작고 표면적이 커서 얇고 가벼운 초박막, 초경량의 특수성을 지닌다[13]. 이로 인해 종이에 물리적인 부담을 주지 않으면서 종이를 구성하는 섬유들 간의 공극을 채워 결합력을 증가시킬 수 있는 가능성이 있다. 또한 PVA 용액을 종이 위에 분사하여 고분자 필름으로 코팅한 보강은 학계에 발표된 바 있으나[7], 나노 단위의 섬유를 제작하여 보강한 경우는 보고된 바가 없다. 셀룰로오스 트리아세테이트(Cellulose triacetate, CTA)는 마이크로 섬유를 제작하는데 이용하였다. CTA는 셀룰로오스의 수산화기가 아세테이트기로 치환된 구조로, 많은 종류의 셀룰로오스 유도체들 중에서도 강도가 높으며 열적 안정성이 가장 뛰어나고 습기에 강하다[14]. 일반적인 치환도는 2.8 이상으로 단독 용매에서는 팽창되어 용해도에 한계가 있기 때문에 고농도의 CTA 용액을

제조하기 위해서는 대부분 두 가지 이상의 유기 용매를 일정 비율로 혼합한 공용매가 필요하다고 알려져 있다[15]. 그러나 CTA는 용해에 적절한 용매의 조합과 혼합 비율을 찾기가 쉽지 않고 유기 용매의 사용시 종이에 영향을 줄 수 있기 때문에 현재까지 종이 보강에 이용한 사례가 없는 재료이다.

종이의 강도 특성을 효과적으로 증진시키기 위해 PVA 나노 섬유가 방사된 종이 위에 마이크로 섬유를 방사하여 종이/PVA 나노 섬유/CTA 마이크로 섬유 세 개의 층으로 이루어진 다층 구조의 종이 복합체를 제조하고자 하였다. 제조된 종이 복합체는 전계방출주사현미경을 통한 구조 관찰 및 기계적 물성 측정 등을 통해 물성을 측정하였다. 또한 가역성 및 보존성 분석을 통해 종이 복합체의 구조적, 물리적 특성을 분석하였다. 궁극적으로 최적화된 전기방사 조건을 얻어 인공 가속 노화 시킨 종이에 PVA 나노 섬유와 CTA 마이크로 섬유를 차례로 적층하여 노화된 종이에의 적용 가능성을 살펴 보고 실제 고문서에 적용해 봄으로써 PVA 나노 섬유/CTA 마이크로 섬유 이중층 구조체의 응용 범위를 확대하고자 하였다.

제 2 장 문헌 연구

2.1 강도 향상을 위한 종이 보강 기술

종이는 목재 자원에서부터 추출된 셀룰로오스 섬유를 이용하여 오래 전부터 만들어져 왔다. 셀룰로오스는 섬유를 구성하는 최소 단위로, **Figure 1**과 같이 셀룰로오스 체인이 여러 가닥으로 모여 하나의 셀룰로오스 나노 피브릴을 구성한다. 다시 셀룰로오스 나노 피브릴 여러 가닥이 묶여 셀룰로오스 마이크로 피브릴을 구성하며 목재 자원은 마이크로 피브릴을 기본으로 하여 구성된다[16]. 특히 셀룰로오스 나노 피브릴의 경우 직경이 나노 수준이기 때문에 기계적 성질이 우수하며 섬유의 구성 성분과 동일하기 때문에 노화된 종이의 강도 보강뿐 아니라 보존 안정성을 향상시키는데 큰 역할을 할 수 있을 것으로 여겨져 활발한 연구가 진행되고 있다. 대표적으로 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-yl)oxyl(TEMPO)을 촉매로 하여 산화 처리 하는 화학적 방법으로 펄프를 나노 수준의 직경을 가지는 셀룰로오스 나노 입자(Cellulose nanocrystal, CNC)를 제조할 수 있다[17]. 그러나 CNC는 셀룰로오스 체인의 결정만으로 구성된 침상형 구조로 이루어져 있어 종횡비가 작고 제조 시 비용이 많이 발생한다는

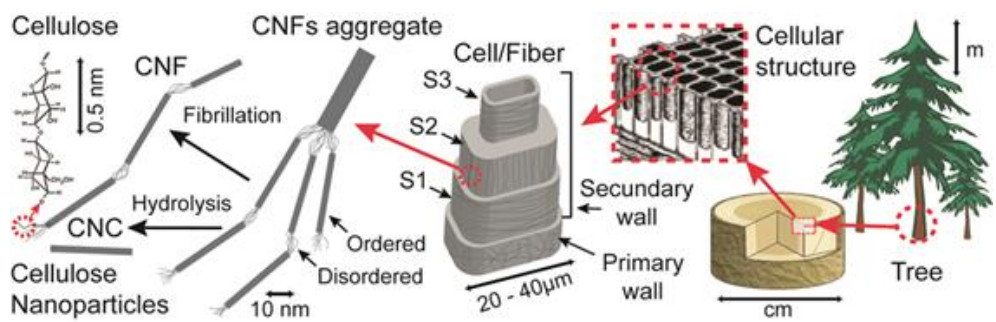


Figure 1. Components of cellulose fiber extracted from wood resources[16]

단점이 있다[18, 19]. 이를 보완하여 폭은 수 nm, 길이는 수 μm 크기의 큰 중횡비와 높은 비표면적을 가지는 셀룰로오스 나노섬유(Cellulose nanofiber, CNF)의 제조법이 1980 년대에 처음 소개되었다[20]. 그러나 CNF는 펄프를 기계적으로 분쇄하여 나노단위의 섬유로 만드는 그라인딩 과정이 복잡 하고 평균 60회 정도 반복해서 분쇄하여야 나노화가 이루어지는 등 제조 공정이 효율적이지 못하다는 한계점이 존재한다[17, 21-23].

셀룰로오스 섬유의 대체재로 화학적 성질은 유사하면서도 공정이 용이한 셀룰로오스 유도체를 이용하여 종이를 보강한 연구가 다양하게 이루어지고 있다. Cathleen Baker가 메틸 셀룰로오스(Methylcellulose, MC)와 카르복시메틸 셀룰로오스(Sodium carboxymethyl cellulose, CMC)를 수용액 상태로 종이에 도포하였을 때 보존제로서의 역할을 할 수 있다는 연구 결과를 발표하였다[1]. Seki 등은 MC와 CMC 뿐 아니라 하이드록시프로필 셀룰로오스(Hydroxypropyl cellulose, HPC)와 탄산마그네슘(Magnesium carbonate)을 이용하여 용액을 제조, 이를 분무하는 형태로 노화된 종이에 적용하였다. 그 결과 종이의 강도를 향상시킬 수 있었으며 적용한 유도체 중 MC가 가장 우수한 강도 보강 효과를 보임을 확인하였다[24]. Feller와 Wilt는 1990년에 발표한 <Evaluation of Cellulose Ethers for Conservation>을 통해 CMC, MC, HPC 등의 다양한 셀룰로오스 유도체의 구조 및 적용 방식에 따른 특성을 분석하고 종이 강도 보강 효과를 입증하였다[4].

Franciska 등은 MC와 탄산마그네슘 용액을 일정 비율로 혼합한 용액으로 처리한 종이와 무처리 종이를 인공 가속 노화 시켰을 때의 특성을 비교하여 셀룰로오스 유도체로 보강 처리해 준 종이의 경우 기계적 물성의 보존 능력이 우수하다는 점을 입증하였다[3]. CMC와 에틸셀룰로오스(Ethyl cellulose, EC)로 보강한 종이의 경우 처리 직후의 인장 지수와 내절도는 무처리 종이보다 높았다. 그러나 내열화성과 보존성이 떨어져 인공 가속 노화 일수가 길어짐에 따라 무처리 종이보다 훨씬 낮은 기계적 강도 값을 보였다. MC의 경우 보강 처리한 종이를 인공 가속 노화 시켰을 때 기계적 강도가 급격히 감소하여 48시간이 지나면 무처리 종子和 유사한 인장 지수와 내절도를 보이는 것으로 나타났다[7].

셀룰로오스 유도체의 낮은 강도 향상성을 보완하기 위해 다양한 연구들이 시도되었다. Kang 등은 CMC와 MC에 녹말과 키토산을 첨가하여 셀룰로오스 유도체 단독으로 보강 처리 했을 때 보다 노화 안정성과 물리적 특성이 크게 개선됨을 확인하였다[7]. Kim 등은 키토산, 녹말, 폴리비닐알콜(Polyvinyl alcohol, PVA), 폴리에틸렌 글라이콜(Polyethylene glycol, PEG), 폴리아크릴 아마이드(Polyacryl amide) 등의 다양한 천연 및 합성 고분자를 용해시킨 후 종이를 용액에 침지시키는 방법으로 보강하였다. 그 결과 내노화성의 향상에는 PVA와 PEG가 가장 우수함을 확인하였다[25]. 셀룰로오스 유도체와 고분자는 모두 용액으로 제조되어 종이에 도포, 침지 및 코팅 하여 종이를 화학적으로

보강시키는데 이용된다. 처리 과정이 비교적 간단하고 비용과 에너지가 거의 들지 않는 방법이다[24]. 하지만 고분자 용액이 종지와 직접적으로 반응하기 때문에 종지에 가해지는 용매의 영향을 최소화하여야 한다. 이런 이유들로 많은 셀룰로오스 유도체와 고분자들 중에서도 수용성인 소재들만 이용할 수 있다는 제약이 있다.

Malin 등은 종이 강도에 ‘fiber/fiber joint’가 미치는 영향에 주목하였다[8]. Fiber/fiber joint란 종지를 구성하는 섬유(fiber)가 다른 섬유(fiber)와 만나 네트워크 구조를 형성하는 지점을 일컫는 말로, 종지의 강도와 밀접한 관련이 있다[9]. fiber/fiber joint가 섬유에 많이 존재할수록 종지가 외부에서 받는 물리적 힘이 joint에서 분산되기 쉽기 때문에 종지의 강도는 증가한다. Fiber/fiber joint가 많이 존재하기 위해서는 종지가 다른 섬유와 결합하여 네트워크 구조를 형성하기 쉽도록 표면적이 커야 하고 수소 결합, 반데르발스 힘 등의 2차 결합을 할 수 있어야 한다[10]. 이에 Zheng 등은 Dacher의 Layer-by-layer (LBL) multilayering 기술에 주목하였다[11, 26]. LBL은 종지의 표면을 정전기적 특성이 상이한 두 종류의 고분자 전해질로 처리하여 개질 하는 기술로 다층 간 수소결합, 공유결합, 정전기적 인력 등의 다양한 흡착 기작이 발현될 수 있는 기술이다. 금속, 유리, 실리콘 기판 위에 빠르고 쉽게 박막을 형성할 수 있기 때문에 제약 및 전기 전자 등 다양한 분야에서 활발하게 응용되고 있다[27, 28]. Zheng은 이를

종이에 응용하여 반대 전하를 띄는 고분자 전해질을 종이에 교대로 흡착 및 코팅 시켜 줌으로써 섬유 표면에 흡착된 고분자 층의 전하에 의한 정전기적 인력과 섬유 간 가교 역할을 통해 종이의 강도를 향상 시킬 수 있음을 증명하였다[11]. Wågberg 등은 종이에 폴리알릴아민(Polyallylamine)과 폴리아크릴산(Polyacrylic acid)을 이용한 LBL을 적용하여 섬유 간 결합 면적이 증가하고 종이의 강도가 향상됨을 보고하였다[29]. Lin 등은 clay의 일종인 몬모릴로나이트(Montmorillonite)와 폴리알릴아민과 폴리아크릴산을 종이에 교대로 적층하여 열적 안정성을 부여하였다[30]. Shiratori 등은 폴리알릴아민 하이드로클로라이드(Polyallylamine hydrochloride, PAH)와 폴리아크릴산을 다층 구조로 종이에 적용하면 종이의 두께와 표면의 거칠기까지 조절할 수 있음을 확인하였으며, 녹말을 이용하여 기계적 물성을 향상시킨 연구도 발표되었다[31, 32].

2.2 고분자의 전기방사

전기방사(Electrospinning)는 전기장을 이용하여 수 마이크로미터에서 수 나노미터 크기의 직경을 가지는 연속 상의 섬유를 구현하는 방법이다[33]. 나노 섬유는 수에서 수천 나노미터의 크기를 가지는 초극세섬유로 섬유가 생성됨과 동시에 3차원 네트워크 구조로 적층 되어 다공성의 그물 형태로 제조된다. 이 독특한 구조로 인해 나노 섬유 네트워크는 초박막, 초경량이며 기존 섬유에 비해 부피 대비 표면적의 비가 매우 높고 공극이 많아 높은 기공도를 보인다[34]. 이 기공을 통해 내부의 습기를 배출할 수 있는 호흡성과 방풍성을 보이며, 섬유의 외부에서 액체가 침습하지 못하도록 하는 특성까지 부여할 수 있다.

전기방사 장치는 **Figure 2**에서 나타낸 것처럼 크게 직류(DC) 고전압 발생기(Power supply), 방적 돌기(Spinneret), 그리고 섬유를 수집하는 집전판(Collector)의 세가지로 이루어진다[35]. 전기 방사로 섬유가 제조되기 위해서는 먼저 실린지를 밀어주는 펌프를 이용하여 충분한 점도를 지닌 고분자 용액 또는 용융체를 일정한 속도로 노즐을 통하여 토출시킨다. 이 때 한 쪽 전극은 DC 고전압 발생기와 노즐 팁(Nozzle tip)을 연결하여 토출되는 고분자 용액에 전하를 부여하고, 반대 전극은 집전판에 연결한다. 노즐 끝으로 토출된 고분자는 표면 장력에 의해 반구형을 이루게 되는데

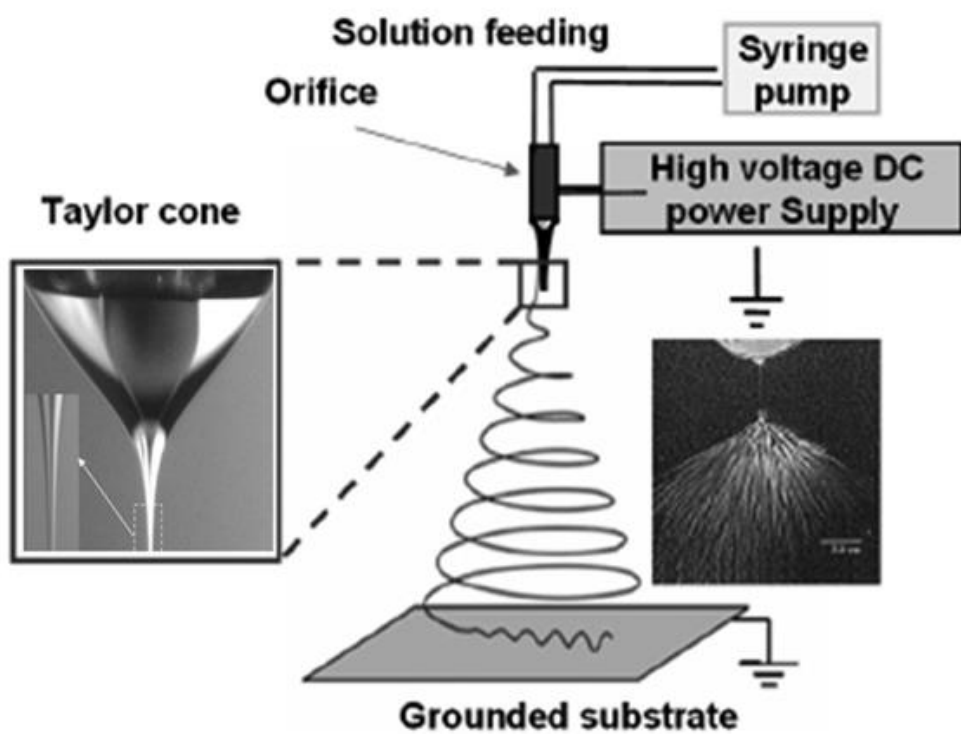


Figure 2. Scheme of the electrospinning set up [36]

이와 동시에 0~30kV의 고전압을 노즐 팁에 걸어주면 첫 번째로 정전기적 반발력과 두 번째로 외부 전기장에 작용된 쿨롱힘(Coulomb force)에 의해 액체 상태인 고분자 방울이 원뿔 형태의 깔때기 형상(Taylor cone)으로 방사된다[33]. 전기방사를 이용하면 다양한 소재를 사용하여 종이를 보강할 수 있으며, 과정 중에 용매는 대부분 휘발되므로 종이에 대한 용매의 영향을 최소화할 수 있다는 장점이 있다. 또한 손상 범위와 손상의 종류에 따라 보강 기법의 유연성을 보일 수 있기 때문에 맞춤형 보강 기법으로서의 가능성을 부여할 수 있을 것으로 보인다.

2.2.1 폴리비닐알콜 전기방사

전기 방사를 통한 나노 섬유 제조에 있어 오랫동안 사용되어 온 고분자는 폴리비닐알콜(Polyvinyl alcohol, PVA)이다. PVA는 폴리비닐아세테이트(Polyvinyl acetate, PVAc)를 에스테르 교환하거나 가수분해하여 제조한 합성 고분자로, 신장력, 내마모성, 인장강도 등 기계적 성질이 우수하며 흡습성과 화학약품에 대한 내성이 뛰어나고 열저항성이 높다[36, 37]. 수용성 고분자이기 때문에 증류수에 PVA를 녹이면 물이 가소제 역할을 하여 점성이 높아져 높은 접착력이 발생한다. 이러한 성질로 인해 시판되는 액상 형태의 접착제, 세라믹 바인더, 필름, 산업용 섬유, 증점제, 유화안정제, 제지 코팅 등 다양한 분야에서 응용되고 있다[38, 39].

PVA 용액을 전기 방사하여 섬유로 제조하면 수 십-수 백 나

노미터의 직경을 가지는 나노 섬유를 제조할 수 있다[13]. 나노 직경의 섬유상이 연속적으로 존재하여 부피에 대한 표면적의 비가 매우 크며 섬유간 공극이 매우 많고 크기도 다양해서 높은 다공성을 지니며 단위 면적당 중량이 작다[12]. 나노 스케일의 직경과 높은 비표면적, 공극을 통해 나타나는 흡착 특성을 이용하여 미세 먼지용 마스크, 방진복 등의 미세 섬유 필터로 이용되거나 생체적합성을 이용한 신장 투석막, 조직공학용 지지체 등 바이오 메디컬 분야에서도 활발한 응용이 이루어지고 있다[40, 41]. 특히 다른 소재와의 혼화성이 뛰어나 알지네이트, 키토산 등의 천연 고분자와 혼합하여 조직공학 분야에 사용되거나 폴리우레탄(Polyurethane, PU), 탄소나노튜브(Carbon nanotube, CNT) 등의 기능성 고분자와 복합 방사하여 전자 전기 재료에 많이 이용된다[38, 42-45].

2.2.2 셀룰로오스 트리아세테이트 전기방사

셀룰로오스는 결정화도가 높아 기계적 강도가 우수한 것이 장점이지만 높은 결정화도로 인해 용해에 적절한 용매를 찾기가 쉽지 않다. N-methyl-morpholine N-oxide (NMMO)/H₂O나 리튬클로라이드(Lithium chloride)/다이메틸 아세트아마이드(Dimethyl acetamide) (LiCl/DMAc), 이온성 액체 (ionic liquids) 등이 전기방사가 가능한 셀룰로오스 용매로 알려져 있지만 용매의 휘발성이 좋지 않아 70 °C 이상의 온도에서 용액을 가열하면서 방사해야 일정한 직경의 마이크로 섬유를 얻을 수 있었고 습식

방사로 응고육이 필요한 등 제약이 많았다[46-51]. 따라서 셀룰로오스를 대체하기 위해 물리적 · 화학적 성질이 유사한 셀룰로오스 유도체를 전기 방사하여 섬유를 제조한 연구들이 많이 보고되었다. 전기 방사에 이용되는 가장 대표적인 셀룰로오스 유도체는 셀룰로오스 아세테이트계이다. 셀룰로오스 아세테이트계는 유기 용매에 대한 용해도가 높아 용액을 쉽게 제조할 수 있으며 수산화나트륨 수용액 처리를 통해 치환된 아세틸기를 다시 하이드록시기로 치환하는 탈아세틸화 과정을 거치면 셀룰로오스 섬유를 제조할 수 있기 때문이다[52]. 특히 셀룰로오스 트리아세테이트 (Cellulose triacetate, CTA)는 유도체 중에서도 열적 안정성이 가장 뛰어나고 습기에 강하여 많이 이용된다[14]. 그러나 평균 2.8 이상의 높은 치환도로 인해 단독 용매에서는 팽창되어 낮은 용해성을 보이므로 일반적으로 두 가지 이상의 유기 용매를 일정 비율로 혼합한 공용매를 사용하여 용액을 제조한다[15]. 대표적인 공용매로는 아세톤/다이메틸 아세트아마이드, 아세톤/아세트산, 아세톤/중류수, 아세트산/중류수, 클로로포름(Chloroform)/메탄올, 메탄올/다이메틸설폭사이드, 에탄올/ 다이메틸설폭사이드(Dimethyl sulfoxide, DMSO), 에탄올/염화메틸렌 (Methylene chloride) 등으로 친수성 용매와 소수성 용매를 혼합하여 사용한다[49, 53-55]. 그러나 적절한 용매의 조합과 혼합 비율을 찾기가 쉽지 않고 상이한 두 유기 용매 사이에 휘발되는 속도가 달라 안정적인 섬유의 방사가 쉽지 않다.

휘발성이 상대적으로 더 좋은 용매가 먼저 휘발되면 셀룰로오스 트리아세테이트 용액의 상 분리가 발생하고 제트의 전하가 감소하게 되어 섬유로 연신되지 못한채로 집전판에 도달하기 때문이다[56]. 또한 상대적으로 친수성의 성질을 가지는 용매의 비율이 증가할수록 섬유의 직경이 작아진다[57, 58]. Yoon 등은 에탄올/염화메틸렌 공용매로 CTA 전기 방사를 수행하였을 때 에탄올의 부피가 증가할수록 섬유의 직경이 감소함을 확인하였다 [14]. 또한 Tian 등은 CTA의 전기 방사에 다이메틸설폭사이드 /클로로포름 공용매를 이용, 다이메틸설폭사이드의 부피가 증가할수록 방사 섬유의 직경이 나노화 됨을 밝혔다[15]. Son 등은 아세톤/증류수 용매계에서 물의 비율이 증가할수록 방사된 섬유의 직경이 나노 크기에 가깝게 감소함을 보여주었다[57].

제 3 장 재료 및 방법

3.1 재료 및 시약

나노 섬유 제조에는 폴리비닐알콜(Polyvinyl alcohol, PVA) (>80% hydrolyzed, Mw=9,000 - 10,000)을 Sigma Aldrich 社 (USA)에서 구매하여 사용하였다. 마이크로 섬유의 제조에는 셀룰로오스 트리아세테이트(Cellulose triacetate, CTA)를 Acros Organics 社 (USA)에서 구매하여 사용하였으며 SAMCHUN CHEMICAL 社 (Korea)에서 구입한 다이클로로메탄(Dichloromethane, DCM)을 용매로 사용하여 고분자 전기방사 용액을 제조하였다.

실험에는 천양제지 社 (Korea)에서 구입한 평균 평량 32 g/m², 두께 93 μ m의 종이가 사용되었으며, 활엽수 섬유와 대나무 섬유가 혼합되어 있으나 보편적으로 죽지라고 불리우는 종이다. 모든 종이는 22 x 23 cm 크기로 잘라 규격을 통일한 후 실험을 진행하였다.

3.2 전기방사 섬유의 제조 및 특성

3.2.1 폴리비닐알콜 나노 섬유의 제조

폴리비닐알콜(Polyvinyl alcohol, PVA)은 증류수에 30, 35, 40 wt%로 용해하여 방사 용액을 제조하였고 제조한 용액을 10 ml 주사기에 담아 고압전원장치(eS - High Voltage Power Supply, NanoNC, Korea), 주사기 펌프(eS - robot, NanoNC, Korea), 원통형 컬렉터로 구성된 전기방사 장치에 장착하고 전기방사를 수행하였다. 각각의 용액에 10, 15, 20 kV의 전압을 인가하였으며 이때의 노즐 직경은 23 gauge, 노즐에서 집전판까지의 거리(Tip-to-Collector)는 12 cm, 용액 유입 속도는 1.2 ml/h, 컬렉터의 회전 속도는 5 rpm으로 유지하였다. 전기 방사는 온도 25 °C, 습도 35 %의 항온항습실에서 진행되었으며 총 80 ml의 방사 용액을 8개의 다중 노즐에서 10, 20, 40, 60 분간 방사하여 나노 섬유를 획득하였다.

3.2.2 셀룰로오스 트리아세테이트 마이크로 섬유의 제조

셀룰로오스 트리아세테이트(Cellulose triacetate, CTA)는 다이클로로메탄(Dichloromethane, DCM)에 5, 7, 10 wt%로 용해하여 방사 용액을 제조하였고 각각의 용액에 10, 15, 20 kV의 전압을 인가하였다. 고분자 나노 섬유 제조에 이용하였던 전기방사 장치와 조

건을 동일하게 설정하였으며 용액 유입 속도는 3.0 ml/h로 조절하였다.

3.2.3 나노/마이크로 섬유 이중층 전기방사

나노/마이크로 섬유 이중층 전기 방사는 PVA 나노 섬유와 CTA 마이크로 섬유를 Layer-by-layer 구조로 적층 하여 제조하였다. 먼저 원통형 컬렉터에 40 wt% 폴리비닐알콜 용액을 15 kV 전압 조건에서 방사 하여 나노 섬유를 획득한 후 그 위에 10 wt% CTA 용액을 15 kV 에서 방사하여 PVA 나노/CTA 마이크로 섬유 이중층 구조체를 제조하였다.

3.2.4 전기 방사 섬유의 형태학적 구조

제조된 나노 섬유, 마이크로 섬유 그리고 나노/마이크로 섬유 이중층 구조체 표면의 형태학적 구조는 전계 방출 주사 전자 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) (SUPRA 55VP, Carl Zeiss, Germany)를 이용하여 분석하였다. 획득한 섬유 및 이중층 복합체는 카본테이프 스텝에 고정시킨 후 백금 코팅기(Sputter coater) (EM ACE200, Leica, Austria)로 코팅하여 SE 2 모드에서 Walking distance 4.0 mm로 고정하여 관찰하였다. 전기 방사 섬유의 평균 직경과 직경 분포는 이미지 측정 소프트웨어인 Image-J (National Institutes of Health)를 이용하여 전계 방출 주사 전자 현미경에서 얻은 이미지에서 무작위로 선택한

100 개의 섬유 가닥의 직경을 측정하여 평균을 계산하였다.

3.3 전기 방사 섬유를 이용한 종이 복합체 제조 및 보강 특성

3.3.1 전기 방사 섬유의 도입

나노 및 마이크로 섬유의 전기 방사 조건은 3.2.1에 나타난 방법과, 나노/마이크로 섬유 이중층 복합체는 3.2.2에 기술한 방법과 동일하게 수행하였다. 컬렉터 위에 종이를 부착하여 종이의 표면에 방사 섬유가 잘 부착될 수 있게 하였다. 나노 및 마이크로 섬유의 경우 각각 10, 20, 40, 60 분 간 방사하였고 나노/마이크로 섬유 이중층 복합체는 나노 섬유를 종이 위에 10, 20, 40, 60 분 간 먼저 방사 하고 그 위에 마이크로 섬유를 1, 2, 5, 10 분 간 방사하여 보강 처리를 진행하였다.

섬유가 방사된 종이의 표면은 3.2.3에 서술한 것과 동일한 전계 방출 주사 현미경을 이용하였다.

3.3.2 전기 방사 섬유의 종이 보강 특성

종이의 정확한 물성을 파악하기 위해 측정 전 종이를 23 ± 1 °C, 상대습도 50 ± 2 % 조건에서 24시간 조습 하여 종이의 안정성을 확보한 후 측정하였다.

나노 혹은 마이크로 섬유를 방사한 후 종이의 무게 변화는 AHAUS 社 (USA)의 Adventurer (사용 범위 4 g ~ 3100 g, 오차 범위 ± 0.01 g)을 이용하여 차폐된 상태에서 측정하였다. 방사 시간 별로 세 개의 시료를 준비하였으며 각 시료마다 세 번씩 측정하여 그 평균값을 취하였다.

종이의 두께 변화는 BlueBird (Korea) 社의 Digital Calipers (NA500-300S)를 이용하여 방사 시간 별로 총 세 개의 시료를 준비, 각 시료마다 열 여섯 번씩 측정하여 그 평균값을 구하였다.

박리 강도는 나노 혹은 마이크로 섬유와 종이가 맞닿는 결합 부위의 강도를 측정하는 것으로, KS K 0533(T-peel test) 접착포의 박리 강도 시험 방법에 따라 실온에서 측정하였다. **Figure 3**에 나타낸 것과 같이 폭 51mm x 길이 152 mm 의 시편을 길이 방향의 끝으로부터 51 mm 박리한 후, 가동 클램프의 인장 속도를 30.5 ± 1.3 cm/min으로 고정하고 만능 재료 시험기(LR 10K, LLOYD INSTRUMENTS, UK)를 이용하여 180 ° 각도에서 박리하여 측정하였다. 방사 시간 당 다섯 개의 시편을 이용하여 그 평균값을 구하였다.

인장 지수는 인장 강도를 측정한 후 이를 평량으로 나누어 나타내었다. 평량은 KS M ISO 536에 따라 0.5 mm의 정밀도로 각 시험편의 면적을 측정 한 후 종이의 무게(g)를 단위 면적(m^2)으로 나누어 계산하였다. 인장 강도는 ISO 1924에 의거하여 시편의 너비를 15 mm, 길이는 100mm로 고정한 상태에서 Lorentzen &

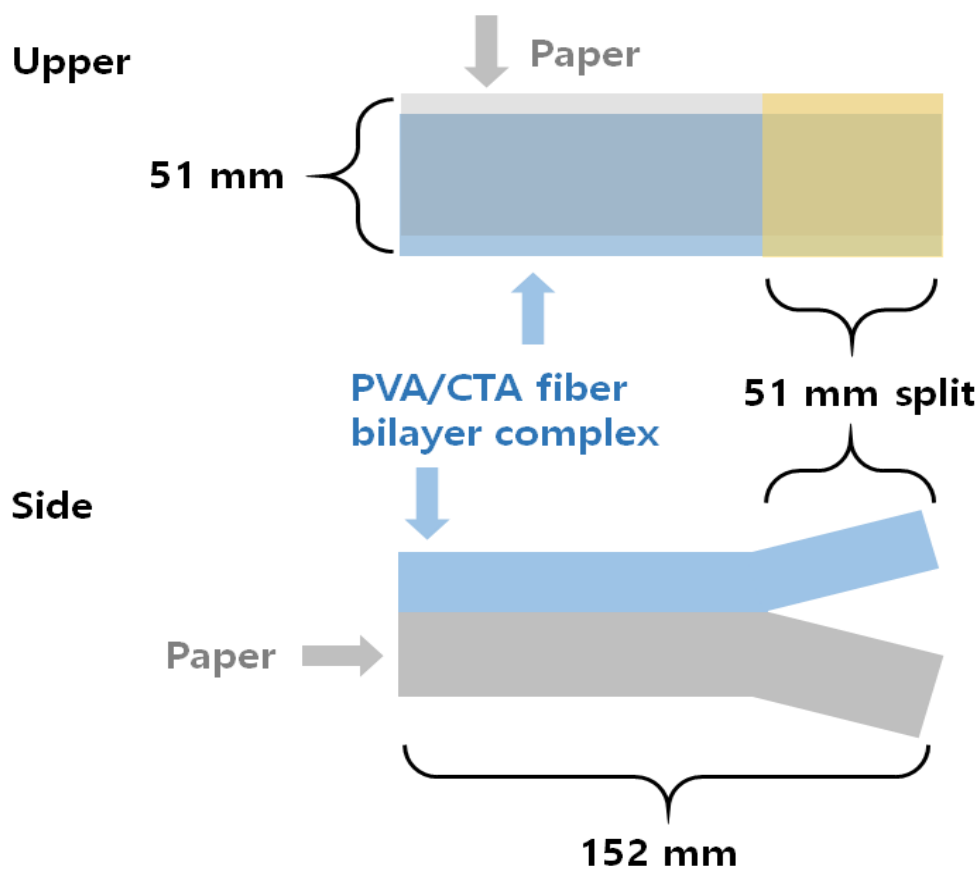


Figure 3. Scheme splitting resistance test

Wetpre (Sweden) 社의 수평형 Tensile tester를 이용하여 측정하였다. 시험편이 끊어지면 시험이 종료되었으며 가해진 최대 인장 응력을 기록하였고 시험편의 겹최로부터 10 mm 이내에서 파괴되면 측정치에서 제외하였다. 방사 시간 당 세 개의 시료를 준비, 각 시료 마다 다섯 번씩 측정하여 최댓값과 최솟값은 제외한 후 그 평균값을 취하였다. 계산은 평균 최대 인장 하중(N)을 시험편의 너비(15 mm)로 나누어 실시하였다.

내절도는 ISO 5626에 맞추어 진행하였다. 시험편의 폭은 15 ± 0.1 mm, 길이 150 ± 1 mm로 재단하였고 접은 자국이나 주름 또는 결점이 없는 부분만 이용하였다. 23 ± 1 °C, 50 ± 2 % RH 대기 조건에서 수행하였으며 시험편이 끊어질 때 시험을 종료하고 접음 횟수를 기록하였다. 기준이 되는 추의 무게는 1 kgf이지만 중이가 너무 약해 1kgf 하에서는 끊어지므로 좀 더 약한 하중인 0.5 kgf을 가하여 측정하였다. 이 때 클램프에서 미끄러졌거나 접혀진 라인 멀리서 끊어진 결과는 포함하지 않았다. 각 방사 시간마다 세 개의 시험편을 이용, 다섯 번씩 측정하여 그 평균값을 취하였고 로그값(log N, N; double folds)으로 나타내었다.

가역성은 나노/마이크로 섬유 이중층 복합체가 방사된 종이를 증류수 50 ml가 채워진 100 x 15 mm 페트리 디쉬에 30 초, 1 분, 2 분, 3 분, 4 분, 5 분 간 충분히 잠기게 한 후 방사된 섬유와 종이 간 접착 양상이 어떻게 변화하는 지 관찰하였다. 관찰에 사용한 현미경은 3.2.4에 서술한 것과 동일한 전계 방출 주사 현미경을 이용

하였다.

종이의 보존성 평가를 위해 실제로는 오랜 시간이 소요되는 자연적 열화를 모방하여 현실보다 좀 더 가혹한 조건을 적용, 짧은 시간 동안 연구하는 방법으로 가속 노화(accelerated aging)를 이용하였다. 종이 및 판지의 가속 노화 조건은 KS M ISO 5630-1의 기준을 적용하여 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도를 유지하고, 상대 습도 0 %로 설정하였다. 시험 시 시료가 빛에 노출되거나 열원으로부터 직접적인 방열에 노출되지 않도록 처리하였으며 시료와 건조기 벽 사이를 100 mm 이상으로 유지하였고 각각의 시료들 사이에 공기가 순환할 수 있도록 배치하였다.

3.4 인공 노화 종이 제조 및 특성

3.4.1 인공 노화 종이 제조

전기방사법을 도입하여 고문서를 보강했을 시 고문서에 어떤 영향을 끼칠 수 있는지 가역성과 안전성에 대한 검증이 이루어지지 않았기 때문에 종이를 인공적으로 가속 노화 시켜 고문서와 유사한 모델을 제조하여 전기방사법의 적용 가능성을 살펴보았다. 종이의 노화는 보존성 평가와 동일한 조건에서 시판용 종이를 3 일, 6 일, 18 일, 27일 동안 실시하였다.

3.4.2 특성 분석

인공 노화 종이의 정확한 물성을 파악하기 위해 측정 전 종이를 23 ± 1 °C, 상대습도 50 ± 2 % 조건에서 24시간 조습 하여 종이의 안정성을 확보한 후 측정하였다.

표면 구조는 3.2.4와 동일한 전계방출주사현미경을 이용하여 관찰하였고, 종이의 흰 정도를 나타내는 백색도의 경우 열화된 종이는 파랑색 및 보라색 영역에서 큰 흡수성의 변화를 나타내기 때문에 열화 정도를 측정하는 인자로 이용하였다. 백색도는 ISO 2480에 의거하여 CIE 광원 C를 이용하여 청색확산반사율을 측정하였다. 시험편은 75 x 150 mm로 절단하여 시험기를 보정한 후 패드의 첫 시험편에 대해 ISO 백색도를 측정하였다. 측정된 시험편은 패드의 아래쪽으로 이동시켜 두 번째 시험편에 대해서도 동일하게 ISO 백색도를 측정하였고 총 10 장의 시험편이 측정될 때까지 반복하였다. 평균 고유 발광률과 표준 편차를 0.5 %까지 산출하였다. 인장 지수와 내절도는 3.3.2에서 서술한 방법과 동일하게 측정하였다.

3.5 나노/마이크로 섬유 이중층에 의한 노화 종이의 보강 특성

3.5.1 나노/마이크로 섬유 이중층이 도입된 인공 노화 종이 복합체 제조

3.3.1에 기술한 방법과 같이 컬렉터에 3.4.1에서 제조한 인공 노화 종이를 부착하고 폴리비닐알콜 나노 섬유를 20 분 간 먼저 방사하고 그 위에 셀룰로오스 트리아세테이트 마이크로 섬유를 10 분 간 방사하여 인공 노화 종이를 보강하였다.

3.5.2 나노/마이크로 섬유 이중층 도입에 의한 인공 노화 종이 보강 특성

나노/마이크로 이중층 섬유가 방사된 인공 노화 종이의 인장 지수와 내절도를 3.3.2와 동일한 방법으로 평가하였다.

3.6 고문서의 손상 유형에 따른 이중층 전기 방사 섬유 적용

고문서는 18 세기 말 - 19세기 초반에 발행 된 것으로 추정되는 맹자언해 (孟子諺解) 모사본을 인사동 통문관에서 구입하여 사용하였다. 손상 유형에 따른 시편의 제작을 위하여 맹자언해 모사본을 낱장으로 분리한 후 폴리비닐알콜 나노/셀룰로오스 트리아세테이트 마이크로 섬유 이중층 복합체를 도입하기 용이하도록 70 x 90 mm 크기로 잘랐다. 고문서의 손상 유형은 충해 등으로 인해 종이에 가장 빈번히 발생하는 물리적 손상인 천공과 취급 및 보관상의

이유로 많이 발생하는 찢김으로 정하였다. **Figure 4**는 천공과 찢김을 모사하여 인공적으로 손상시킨 시편의 보강 전 모습이다. 4A는 시편의 가운데에 지름 30 mm인 구멍을 내어 천공을, 4B는 임의로 조각내어 찢어짐에 의한 손상을 모방한 시편이다.

이 후 글자가 인쇄되어 있지 않은 뒷면에 3.5.1과 동일한 방법으로 폴리비닐알콜 나노/셀룰로오스 트리아세테이트 마이크로 섬유 이중층 구조를 도입하여 보강하였다.

A



B



Figure 4. Types of damaged old paper. (A) punched and (B) split

제 4 장 결과 및 고찰

4.1 전기방사 섬유 구조 및 특성

4.1.1 폴리비닐알콜 나노 섬유의 구조 및 특성

전기 방사로 제조한 폴리비닐알콜(Polyvinyl alcohol, PVA) 나노 섬유의 구조를 전계방출주사현미경으로 살펴 본 결과를 **Figure 5**에 나타내었다. 30 wt%와 35 wt% 방사 용액의 경우에는 모든 전압 조건에서 섬유상의 구조로 안정적인 방사가 이루어지지 못하고 비드(bead) 및 비드상 섬유(beaded fiber) 형태로 분사(Electro-spraying) 되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 방사되는 고분자 용액의 점도가 너무 낮아 표면 장력으로 인해 집전판에 도달하기 이전에 용매가 충분히 휘발 되지 못하여 미세 방울로 제트가 붕괴되고 비대칭적으로 변하면서 분사되기 때문이다[13]. 비드는 나노 섬유로 구성된 2차원 구조의 매트(mat)의 기계적 특성을 악화시키는 불순물로 작용한다고 보고된 바 있다[33]. 따라서 비드가 형성되지 않거나 가장 작게 형성되는 전기 방사 조건을 확립하는 것이 가장 중요한데 40 wt% 용액에서는 10 kV의 전압 조건에서 미세한 비드가 섬유 사이사이에 형성되기는 하였으나, 앞서 살펴본 30, 35 wt% 용액 방사와는 달리 섬유 상이 비교적 뚜렷하게 나타나는 것을 관

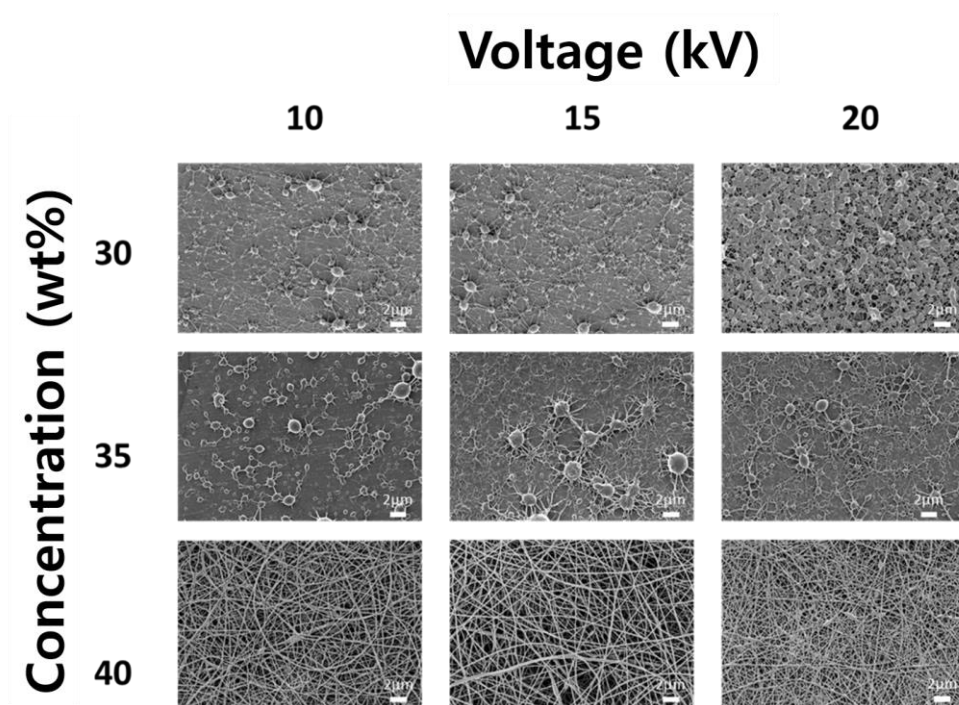


Figure 5. FE-SEM images of electrospun polyvinyl alcohol(PVA) nanofibers (Scale: 2 μm)

찰할 수 있었다. 일반적으로 전기방사 섬유를 제조함에 있어서 높은 전압은 고분자 용액의 표면 장력과 전기장이 균형을 이루는 갈때기 형상의 제트(jet) 내부로 더 많은 양의 고분자 용액을 유입시키기 때문에 대부분의 경우 보다 큰 직경을 가지는 섬유가 생성되지만 40 wt% 용액으로 제조한 전기방사 섬유의 경우, 동일한 조건에서 전압만 변화시켜 주었을 때에 그다지 큰 직경의 변화는 나타나지 않았다. 또한 10 kV, 20 kV보다 15 kV에서 가장 균일하면서도 비드가 없는 나노 섬유를 얻을 수 있었으며 이 때 나노 섬유의 평균 직경은 100 ± 20 nm 로 확인되었다.

4.1.2 셀룰로오스 트리아세테이트 마이크로 섬유의 구조 및 특성

셀룰로오스 트리아세테이트(Cellulose triacetate, CTA) 용액을 마이크로 섬유로 제조하기 위해 다이클로로메탄(Dichloromethane, DCM) 단일 용매를 이용하여 전기 방사하였다[51]. 제조된 마이크로 섬유의 표면 구조는 **Figure 6**에 나타내었다. 5 wt% 용액은 비교적 크기가 큰 비드들이 다수 형성되면서 마치 나뭇잎(leaf) 형태를 섬유가 제조되어 마이크로 섬유를 얻을 수 없었다. 이는 첫째로 방사 용액의 농도가 낮아 제트가 안정적으로 형성되지 못하였기 때문이고 둘째로 DCM의 휘발성이 매우 높아서 섬유가 충분히 연신 되기 이전에 집전판에 도달하게 되어 비정형의 leaf 형태가 발생하기 때문이다[52]. 이를 해결하기 위해 농도를 높여 안정적인 제트가 더 잘 형성 될 수 있게 하였다. 7 wt% 부터 섬유상이 나타나기 시

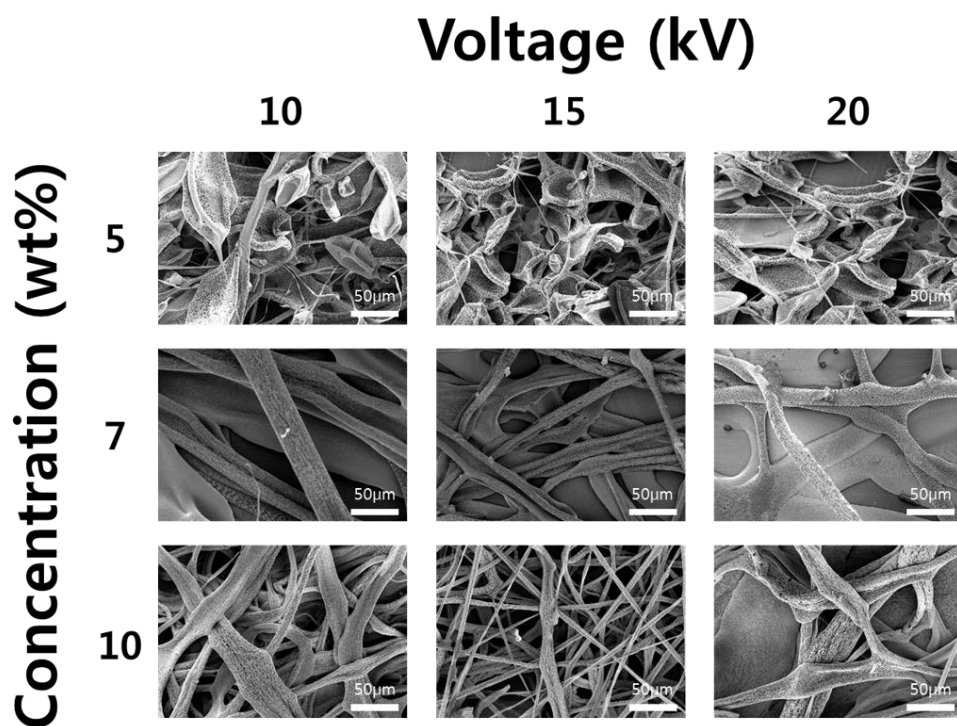


Figure 6. FE-SEM images of electrospun cellulose triacetate(CTA) microfibers (Scale: 50 μm)

작하였으나 그 형태가 납작한 리본 모양으로 매우 불규칙 하였다. 이 역시 이 역시 DCM의 휘발성이 높기 때문에 고형 화가 너무 빨리 일어나기 때문이다. DCM의 높은 휘발성으로 인해 CTA 마이크로 섬유 표면에 수 십 - 수 백 나노미터 크기의 기공이 생성된다 [59]. CTA는 10 wt%, 15 kV에서 평균 직경 $10 \pm 3 \mu\text{m}$ 의 가장 편차가 작고 안정적인 마이크로 섬유를 획득할 수 있었다.

4.2 단일층 전기 방사 섬유를 이용한 종이 복합체 보강

4.2.1 나노 및 마이크로 섬유가 방사된 종이 복합체의 형태학적 구조

아무런 처리도 하지 않은 무처리 종이의 표면을 Figure 7A에 나타내었다. 무처리 종이를 구성하는 섬유는 약 $20 - 30 \mu\text{m}$ 의 직경을 가지는 마이크로 섬유들로 구성되어 있었으며 납작한 리본 형상을 띄고 있고 하나의 굵은 섬유를 중심으로 주변부에 여러 가닥의 미세 섬유가 얹혀있는 것을 관찰할 수 있었다.

종이 위에 40 wt%의 PVA 용액을 15 kV에서 60 분 간 방사하여 보강 처리한 후 동일한 배율에서 표면을 관찰한 Figure 7B에서는 무처리 종이의 표면이 미세한 섬유로 덮여 있는 것을 확인할 수 있었다. 그 중 일부분을 확대한 Figure 7C를 통해 미세 섬유의 모폴로지를 확인해 본 결과, 직경 약 100 nm의 나노 섬유들이

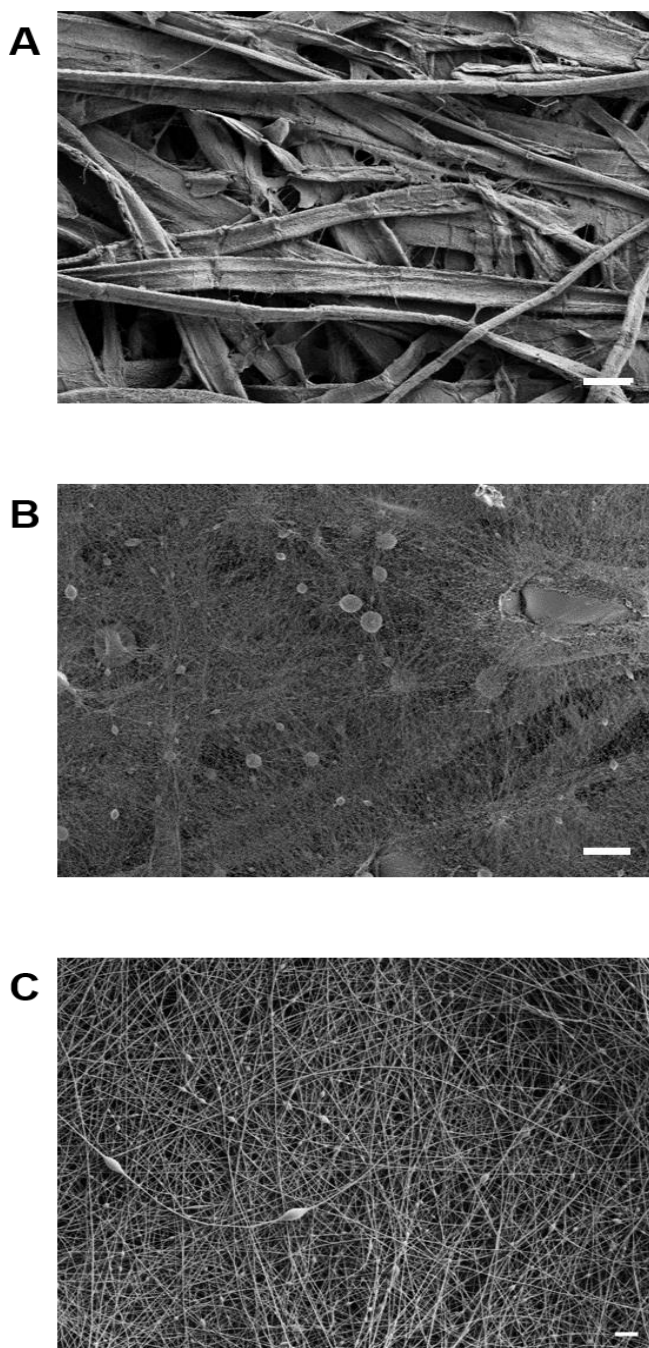


Figure 7. FE-SEM images of (A) untreated paper, (B) reinforced paper by electrospun PVA nanofibers for 60 minutes with 500 X and (C) 5,000 X (Scale: 20 μm for A, B and 2 μm for C)

네트워크 구조로 연결되어 있었으며 **Figure 5**에서 살펴본 PVA 40 wt%, 15 kV 조건에서 제조한 나노 섬유와 형태학적 구조가 유사하였다.

Figure 8에는 무처리 종이의 단면(A)과 PVA로 보강된 종이의 단면(B)를 나타내었다. 8A는 **Figure 7A**에서 관찰한 무처리 종子和 동일한 형태의 섬유가 표면에 보이고 너비 약 30 μm 의 섬유가 무질서하게 얹혀있는 형상을 관찰할 수 있었다. 7B에서는 종이 섬유 표면에서 **Figure 6B**와 마찬가지로 PVA 나노 섬유들을 관찰할 수 있었고 단면에서는 종이 섬유와 PVA 나노 섬유가 계층을 이루고 있는 형상이 확인되었다.

종이에 10 wt% CTA 용액을 15 kV에서 60 분간 방사하여 보강한 후 무처리 종이고 동일한 배율로 관찰한 결과를 **Figure 9**에 나타내었다. **Figure 7B**에서 PVA 나노 섬유가 네트워크 구조를 이루고 있었던 것과 다르게 **Figure 9B**는 15 - 20 μm 정도의 마이크로 섬유들이 느슨하게 연결되어 있는 것을 볼 수 있었다. 이는 **Figure 6**에서 살펴 본 CTA 10 wt%, 15 kV 조건에서 제조한 CTA 마이크로 섬유와 형태학적 구조가 동일했다. 무처리 종이의 표면인 **Figure 9A**와 비교하여 보면, 9A에서는 섬유 바닥이 곧고 길게 뻗어 있었고 평평한 형상을 띄며 섬유 바닥이 접히거나 엉킨 부분들이 많이 관찰되었다. 반면 9B는 섬유가 불규칙한 반구형을 이루고 있으며 요철과 마디가 많았다. 섬유의 직경이 9A의 절반 정도로 비교적 얇고, 마이크로 섬유들로만 구성되어 있었다. 따라서 동일하게

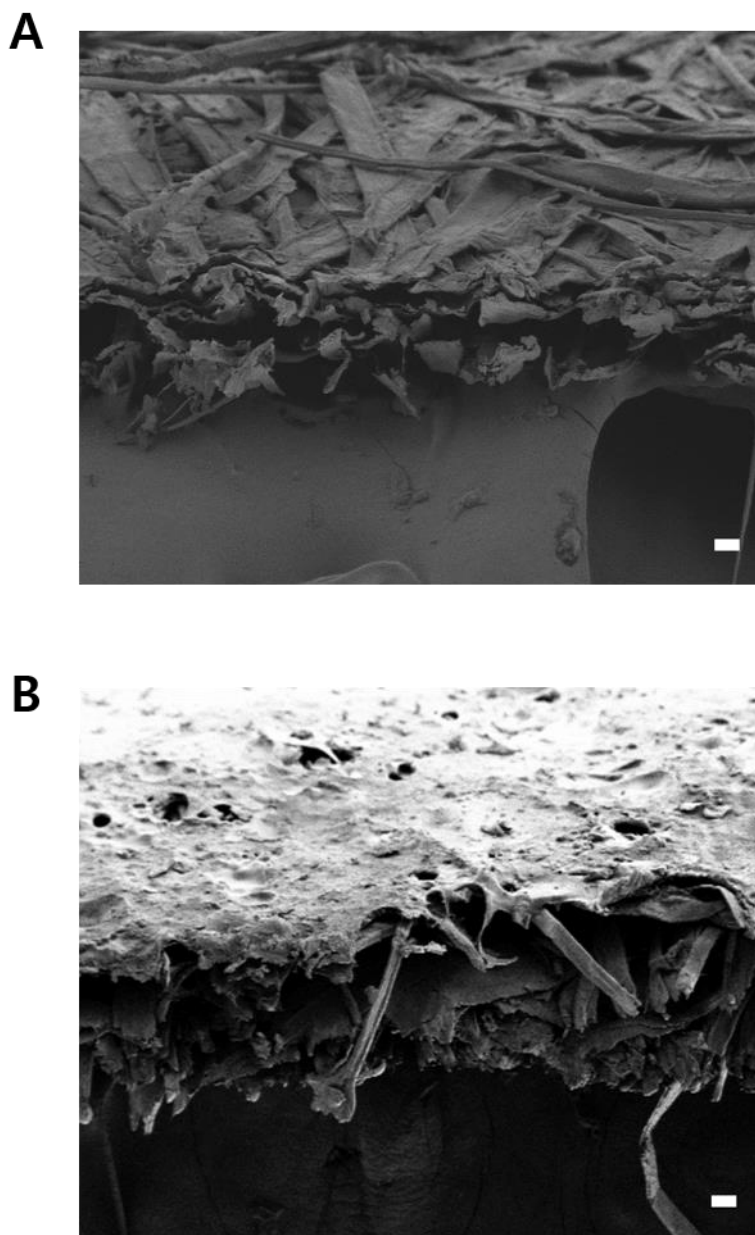


Figure 8. FE-SEM images of cross section of (A) untreated paper and (B) reinforced paper by electrospun PVA nanofibers (Scale: 20 μm)

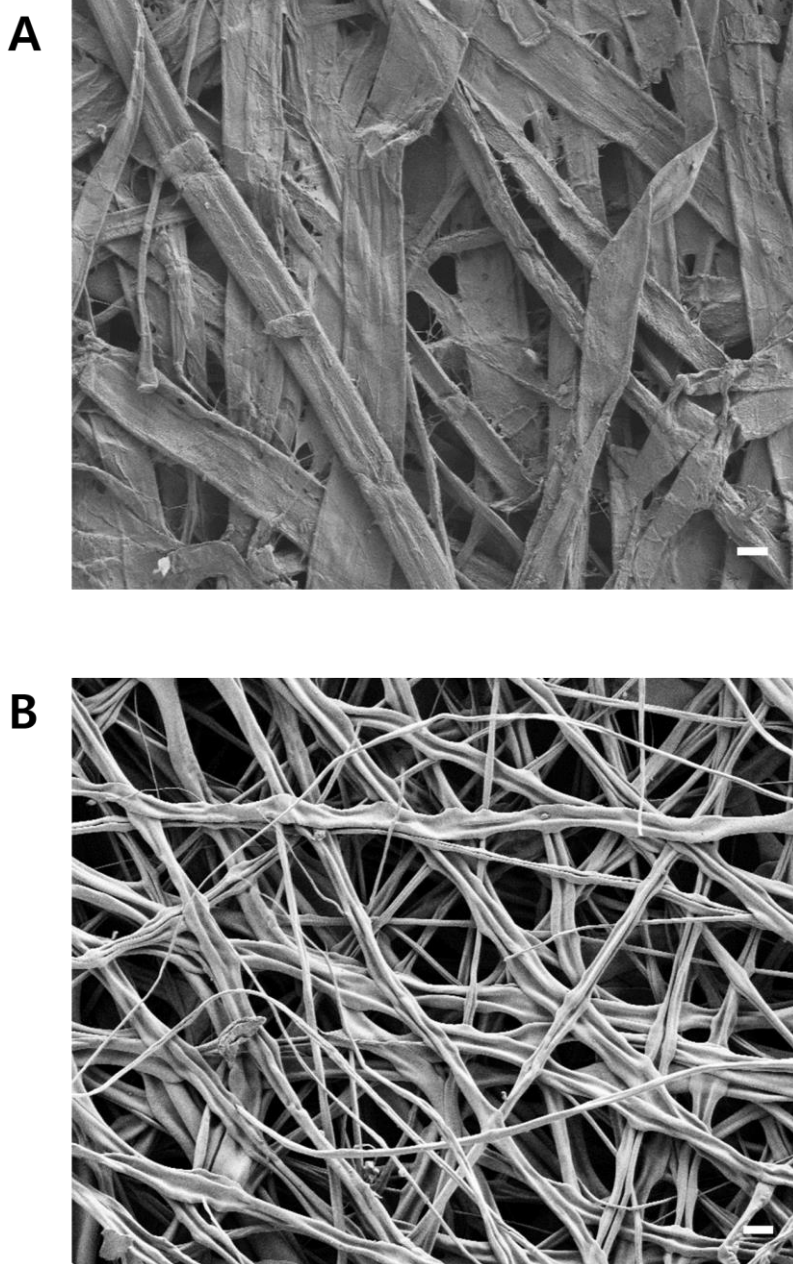


Figure 9. FE-SEM images of (A) untreated paper and (B) reinforced paper by electrospun CTA microfibers for 60 minutes (Scale: 20 μm)

마이크로 단위의 직경을 가지는 섬유라 하더라도 종이를 구성하고 있는 마이크로 섬유와는 다른, 즉 CTA 용액으로 제조된 마이크로 섬유임을 알 수 있었다.

4.2.2 종이의 두께

종이 강도 보강에 대한 논문들은 공통적으로 인장 지수와 내절도의 변화를 핵심적으로 관찰하고 있었다[5-8]. 인장 지수의 경우, 인장 강도를 종이의 평량(단위 면적 당 무게)으로 나눈 것으로 형태와 밀도가 다양한 종이들의 강도를 객관적으로 비교할 수 있는 중요한 요소이다. 때문에 보강 처리 후 두께와 무게 변화를 최소화하면서도 높은 강도를 유지하는 것이 매우 중요하다[7, 25].

PVA 나노 섬유와 CTA 마이크로 섬유의 방사 시간에 따른 종이의 두께 변화를 측정하여 **Figure 10A**에 나타내었다. 전기 방사 섬유로 보강하지 않은 무처리 종이의 평균 두께는 110 μm 였고 PVA 용액을 종이 위에 10 분간 방사하여 보강한 경우의 평균 두께는 112.29 μm 였다. 20 분 방사 시에는 112.5 μm , 40 분 방사 시 114.58 μm 이었으며, 60 분 간 방사하였을 때 종이의 최종 두께는 117.08 μm 로 확인되어 나노 섬유의 방사 시간은 종이 두께에 큰 영향을 주지 않았다. CTA 마이크로 섬유는 10 분 방사 시 종이의 두께가 154.16 μm 이었고 60 분 간 방사한 후 종이의 두께는 290 μm 로 무처리 종이의 약 3배까지 증가하였다. 이를 통해 CTA 마이크로 섬유의 방사 시간이 증가할 수록 종이의 두께도 함께 증가함을

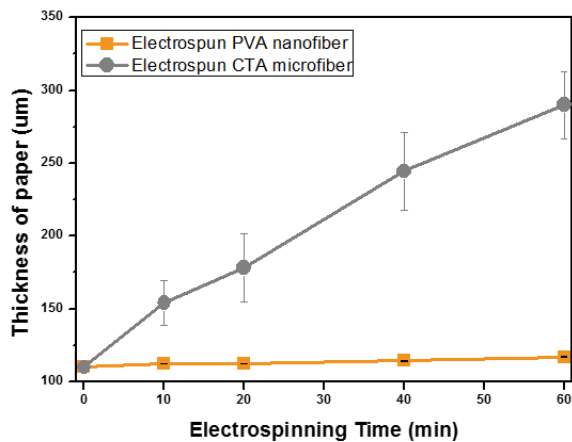
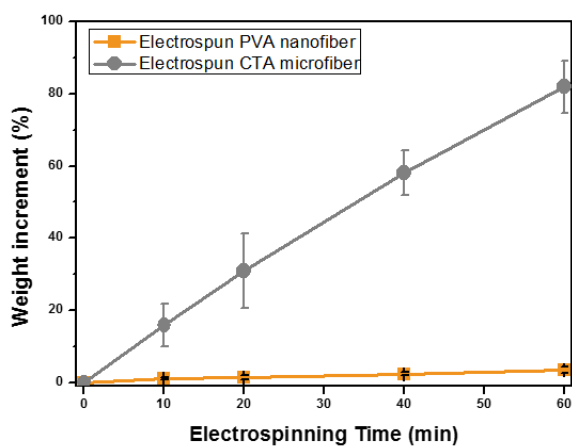
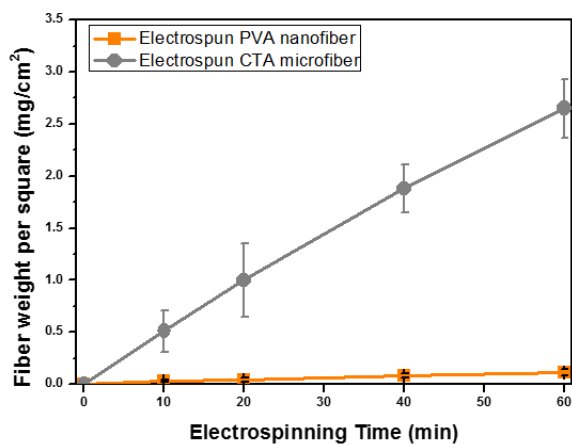
A**B****C**

Figure 10. (A) Thickness, (B) weight increment and (C) fiber weight per square of paper reinforced by electrospun PVA nanofibers or CTA microfibers as electrospinning time

알게 되었다. 이는 4.1.1과 4.1.2에서 확인한 바와 같이 CTA 마이크로 섬유 한 가닥의 평균 직경은 약 10 μm 로 100 nm인 PVA 나노 섬유 보다 약 100 배 두꺼워 방사 시간이 동일하더라도 한. layer 당 100배의 두께 차이가 발생하기 때문으로 판단된다.

4.2.3 종이의 무게

무처리 종이 무게 대비 전기 방사 섬유 보강 처리 시간에 따른 무게의 증가율은 **Figure 10B**에 나타내었다. PVA 나노 섬유는 60 분 동안 방사하여도 종이의 원래 무게와 비교하여 최대 4.17 %, 평균 3.38 % 만 증가하였다. CTA 마이크로 섬유의 경우에는 10 분 방사하였을 때 무게가 평균 15.77 %, 20 분 방사 시 30.94 %, 40 분 방사 시 58.14 % 증가하였으며 방사 시간이 60 분으로 늘어나면 무게는 최대 89.66 %, 평균 81.96 % 증가하였다. CTA 마이크로 섬유는 방사 시간이 보강 처리한 종이의 무게의 증가에도 큰 영향을 끼침을 알 수 있었다.

PVA 나노 섬유와 CTA 마이크로 섬유의 방사 시간에 따른 무게 변화가 뚜렷하게 나는 이유는 **Figure 10C**에 나타난 마이크로 섬유의 단위면적(cm^2) 당 방사량(mg)의 변화가 나노 섬유보다 훨씬 크기 때문이다. PVA 나노 섬유의 경우, 60 분 간 방사하였을 때 단위 면적 당 최대 0.13 mg, 평균 0.11 mg의 무게 증가만이 확인되었다. CTA 마이크로 섬유의 경우에는 10 분만 방사하여도 단위 면적 당 무게가 최대 0.70 mg, 평균 0.51 mg 증가하였고 60 분 간

방사 시 최대 2.95 mg, 평균 2.65 mg의 무게 증가를 보였다. 나노 섬유로 방사되는 PVA의 경우 마이크로 섬유인 CTA와 비교하였을 때 시간 당 방사되는 섬유의 양과 무게가 적었다.

4.2.4. 박리 강도

박리 강도는 나노 및 마이크로 섬유와 종이와 맞닿는 부분이 박리 될 때 가해지는 힘의 세기로, 섬유와 종이와 얼마나 강하게 접착되어 있는지를 알려주는 지표이다. 단일층 섬유로 보강한 종이복합체의 경우 PVA 나노 섬유는 **Figure 7B**와 **8B**에서 관찰한 결과 나노 섬유 층이 종이 섬유와 얹혀 fiber/fiber joint를 형성하면서 단단히 결합되어 있고, 초박막, 초경량으로 방사되어 나노 섬유만 종이에서 분리하는 것은 불가능하였다. CTA 마이크로 섬유의 경우, PVA 나노 섬유와는 달리 종지와 접착이 이루어지지 않았다. 따라서 단일층 섬유로 보강한 종이 복합체의 경우에는 박리 강도를 측정하는 것이 불가능하였다.

4.2.5 인장 지수

보강 처리한 종지의 기계적 물성의 향상을 알아보기 위해 인장 지수를 측정하였다. 인장 지수($N \cdot m^2/g$)는 인장 강도(N)를 평량(g/m^2)으로 나누어 제시하므로 종지가 견딜 수 있는 힘의 한계점을 종지의 종류, 두께, 무게 등을 고려하여 객관적으로 판단할 수 있다.

Figure 11A에 PVA 나노 섬유로 보강하였을 때 종지의 인장 강도

를 나타내었다. 무처리 종이의 인장 강도는 792 N이었고, 나노 섬유를 60 분 까지 방사하였을 때에는 약 789 N으로 오차 범위 내에서 인장 강도는 거의 변하지 않았다. **Figure 10**에서 살펴본 바와 같이 PVA 나노 섬유 방사 시 두께나 무게 또한 거의 변하지 않았으므로 평량 또한 평균 33 g/m^2 을 유지하였다. **Figure 11B**에 인장 지수를 나타내었다. 무처리 종이의 인장 지수는 $23.91 \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 이었으나, 나노 섬유를 60 분 간 방사하였을 때에는 $22.93 \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 으로 인장 지수 또한 오차 범위 내에서 거의 변하지 않았다.

CTA 마이크로 섬유의 경우에는 큰 섬유 직경과 셀룰로오스 유도체 자체의 높은 기계적 강도로 인해 높은 인장 지수의 향상을 기대하였다. 종이의 인장 강도는 초기 792 N에서 60 분 방사 시 968 N으로 200 N 향상되었다. (**Figure 11C**) 그러나 4.2.2와 4.2.3에서 고찰한 바와 같이 CTA 마이크로 섬유를 60 분 동안 방사하면 두께는 초기 종이 대비 약 3 배, 무게는 약 2 배 증가함에 따라 평량이 33 g/m^2 에서 65 g/m^2 까지 2배 증가하였다. 이로 인해 **Figure 11D**에서 확인할 수 있는 인장지수는 초기 $23.49 \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 에서 오히려 $8 \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 이나 감소한 $15.81 \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 로 나타났다.

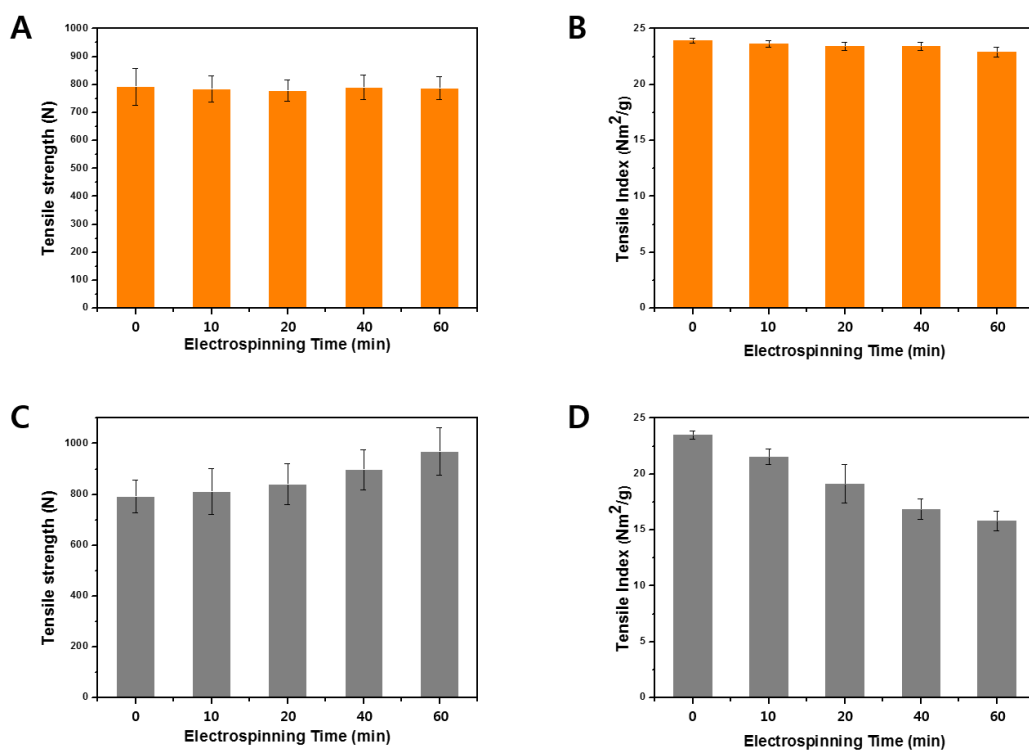


Figure 11. (A) Tensile strength, (B) tensile index of electrospun PVA nanofibers/paper complex, (C) tensile strength and (D) tensile index of electrospun CTA microfibers/paper complex

4.2.6 내절도

내절도란 종이에 일정한 힘을 가해 접었다 폈다를 반복했을 시 끊어질 때까지의 횟수를 나타내는 것으로, 오랜 기간에 걸쳐 발생하는 접힘이나 구김에 대한 저항력을 알 수 있어 종이의 기계적 물성 보강 능력을 평가하는데 많이 이용되고 있다.

Figure 12A를 통해 PVA 나노 섬유로 보강한 종이의 내절도를 살펴보면, 방사 시간을 10 분에서 60 분까지 증가시켰음에도 불구하고 모든 시간에서 무처리 종이의 값인 1.2에서 크게 벗어나지 않는 결과를 보였다. **Figure 12B**에 나타난 CTA 마이크로 섬유로 보강한 종이의 경우, 오랜 시간 방사할수록 무처리 종이(1.2) 보다는 향상된 값(1.4)을 보였다. 내절도는 종이의 무게나 두께를 고려하지 않고 측정되는 값이므로 **Figure 10A**의 두께 증가량과 **Figure 11D**의 인장 지수를 함께 고려해 볼 필요가 있다. CTA 마이크로 섬유로 보강한 종이의 경우 종이 자체의 brittleness가 감소하여 강도가 향상된 것이 아니라 CTA 마이크로 섬유가 표면에 적층 되면서 두께가 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

PVA 나노 섬유 혹은 CTA 마이크로 섬유 단일층을 방사하여 보강한 종이는 보강 처리를 하지 않은 무처리 종리와 비교하였을 때 인장 지수, 내절도와 같은 기계적 강도의 향상은 없었다. PVA 나노 섬유의 경우에는 종이 섬유의 공극으로 침투하여 나노피브릴 구조가 종이 섬유와 접촉 면적을 늘려주어 종이 섬유와 나노 섬유 사이에 결합력을 부여해 주었다. 그러나 초박막, 초경량으로 섬유매

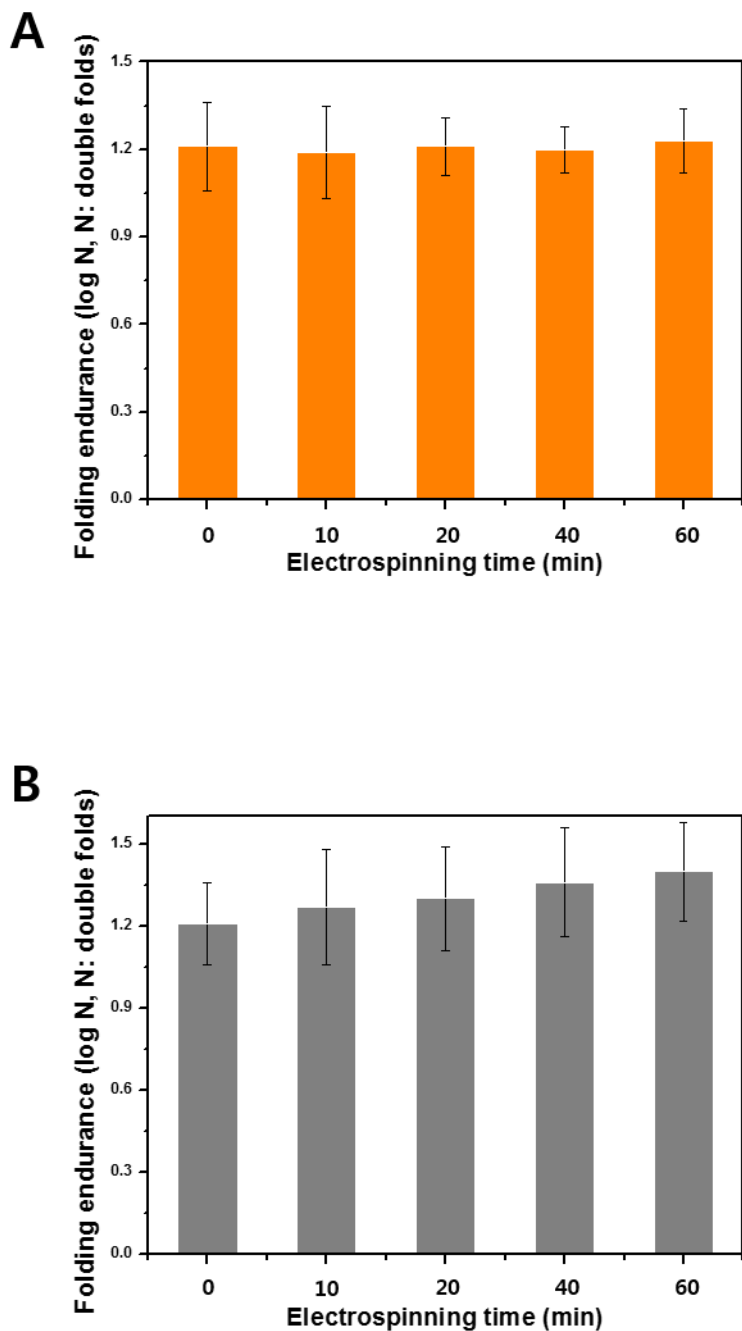


Figure 12. Folding endurance of paper reinforced by electrospun (A) PVA nanofibers and (B) CTA microfibers

트가 제조되어 종이의 물성에 영향을 주지 않았다. CTA 마이크로 섬유는 인장 강도와 내절도의 증가를 확인할 수 있었으나 종이와 유사한 직경과 구조를 띄고있어 피브릴 간 접촉 면적이 작아 섬유 사이에 결합력이 발생하지 않았다. 또한 두께와 무게가 함께 증가하여 인장 지수는 크게 감소함을 확인하였다.

4.3 이중층 전기 방사 섬유를 이용한 종이 복합체 보강

4.2를 통해 전기 방사로 제조한 단일 섬유층을 종이에 도입하여 기계적 물성을 증가시키는 것은 한계가 있음을 확인하였다. 이에 Zheng과 Wågberg 등이 물리적, 화학적 특징이 상이한 두 고분자로 종이에 Layer-by-layer로 흡착시켜 강도를 향상 시킨 결과를 바탕으로 전기 방사를 이용하여 종이에 다층 구조를 도입하고자 하였다[11, 29].

4.3.1 종이 복합체의 형태학적 구조

먼저 PVA 나노 섬유를 종이 위에 방사하여 결합력을 부여하고, 그 위에 CTA 마이크로 섬유를 방사하여 종이/나노 섬유/마이크로 섬유의 다층 구조로 종이를 복합화시켰다. Qinglian 등에 따르면 방사 시간이 너무 짧거나 너무 길면 안정적인 섬유의 형성 및 물성 보강 효과가 현저히 떨어지므로 적절한 방사 시간을 찾는 것은 전기 방사를 이용한 종이 자료의 물성 보강에서 매우 중요한 요소이다[60]. 때문에 방사 시간에 따른 두께 증가량(Figure 10A), 무게 증가율(Figure 10B), 인장 강도 및 지수(Figure 11), 내절도(Figure 12)를 종합적으로 분석하여 나노 섬유와 마이크로 섬유의 방사 시간을 결정하였다. CTA 마이크로 섬유와 종이 간 접착력을

부여하는 PVA 나노 섬유 방사 시간은 0, 10, 20, 40, 60 분으로 동일하게 설정하였다. CTA 마이크로 섬유는 10 분 이상 방사를 하게 되면 인장 강도의 증가량 대비 무게 증가량이 높아 평량이 커지면서 인장 지수는 감소하는 것을 4.2.4에서 확인하였다. 따라서 마이크로 섬유의 방사 시간은 10 분까지로 제한하되 1분, 2분, 5분, 10 분으로 세분화하여 종이를 보강하였다.

Figure 13은 PVA 나노 섬유/CTA 마이크로 섬유를 다층 구조로 도입하여 종이와 복합화한 종이복합체를 현미경으로 관찰한 결과이다. **13A**는 종이 복합체의 표면 구조이다. 종이 복합체의 최상층부는 CTA 마이크로 섬유로 제조하였기 때문에 **Figure 9B**와 동일하게 표면에서는 CTA 마이크로 섬유만 관찰되었으나, 마이크로 섬유들 아래로 PVA 나노 섬유가 위치하고 있는 것이 차이점이다. **13B**에는 종이 복합체의 단면을 나타내었다. 최하단부에는 **Figure 8A**에서 관찰한 것과 동일한 무처리 종이의 단면이 확인되었고 그 위에 PVA 나노 섬유가 **Figure 8B**와 유사한 형태로 종이 섬유 위에 위치하였다. 최상층부에서는 표면과 마찬가지로 CTA 마이크로 섬유가 관찰되었으며 종이/PVA 나노 섬유/CTA 마이크로 섬유가 다층 구조를 잘 이루고 있음을 확인할 수 있었다.

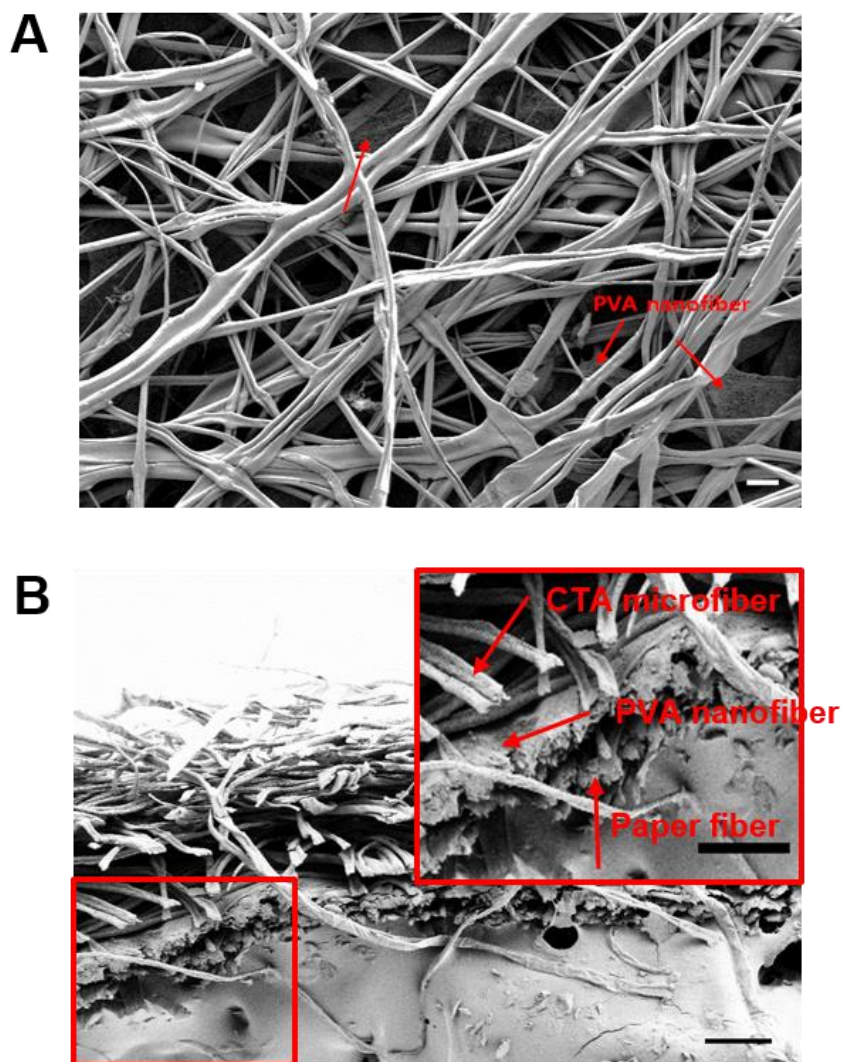


Figure 13. FE-SEM images of electrospun PVA/CTA bilayer complex. (A) Surface and (B) cross section (Scale: 20 μm for A and 50 μm for B)

4.3.2 종이 복합체의 두께

Figure 14A에 종이 복합체의 두께 변화를 측정한 결과를 나타내었다. 무처리 종이의 평균 두께는 $110\ \mu\text{m}$, 그래프의 X축은 PVA 나노 섬유 방사 시간이며 CTA 1은 CTA 마이크로 섬유를 1분간, CTA 2는 2분, CTA 5는 5분, CTA 10은 10분 간 방사하여 종이 복합체를 제조했음을 의미한다. 종이 복합체의 두께는 PVA 나노 섬유와 CTA 마이크로 섬유의 방사 시간이 증가할수록 함께 증가하였다. PVA를 0분, CTA를 1분 방사하여 제조한 종이 복합체 (P0C1)의 경우 두께는 $112.96\ \mu\text{m}$ 였다. P0C1과 제조 조건이 동일하고 PVA 나노 섬유의 방사 시간만 증가한 P60C1은 $115.17\ \mu\text{m}$, CTA 마이크로 섬유의 방사 시간만 증가한 P0C10은 $156.16\ \mu\text{m}$ 로 측정되었다. 이를 통해 CTA 마이크로 섬유의 방사 시간이 종이 복합체의 두께를 결정하는 가장 중요한 요인이라고 볼 수 있었다. 이 결과는 4.2.2에서 살펴본 종이의 두께 변화와도 일치한다.

4.3.3 종이 복합체의 무게

Figure 14B에 전기 방사 섬유 보강 처리 시간에 따른 무처리 종이 무게 대비 종이 복합체의 무게의 증가율을 나타내었다. 종이 복합체의 두께 변화와 마찬가지로 섬유의 방사 시간이 증가할 수록 무게도 함께 증가하였다. P0C1의 경우 무게 증가율은 1.37 %였고 동일한 제조 조건 에서 PVA 나노 섬유의 방사 시간만 증가한 P60C1은 5.89 %였다. CTA 마이크로 섬유의 방사 시간을 10 분가

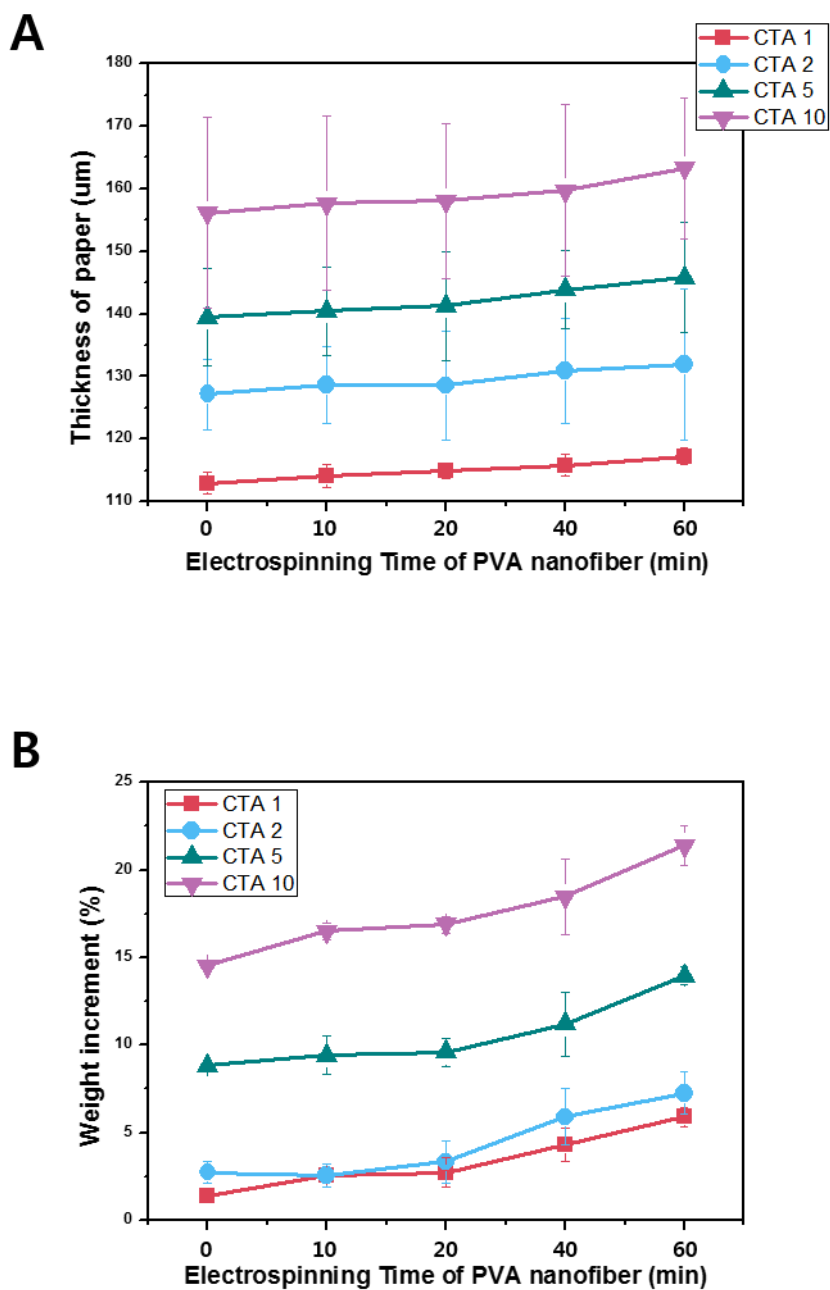


Figure 14. (A) Thickness and (B) weight increment of paper reinforced by electrospun PVA/CTA bilayer complex

지 증가시킨 POC10의 경우 에는 14.53 %로 CTA 마이크로 섬유
의 방사 시간이 종이 복합체의 무게 증가에 가장 큰 영향을 주는
것을 알 수 있었다

4.3.4 박리 강도

Figure 15에 PVA 나노 섬유 방사 시간에 따른 종이 복합체의
박리 강도를 나타내었다. PVA 나노/CTA 마이크로 섬유 이중층 구
조체로 제조한 종이 복합체의 경우, PVA를 방사하지 않았을 때에는
CTA 마이크로 섬유가 종이에서 쉽게 탈리되어 측정할 수 없었다.
CTA를 1분, 2분 방사하였을 때에는 방사된 마이크로 섬유 매트
의 두께가 얇아서 박리 강도를 측정할 수 없어 박리 강도 경향성 분석
이 쉽지 않았다. 따라서 박리 강도의 측정을 위해 CTA 마이크로
섬유 방사 시간을 20분, 40분, 60분으로 증가시켜 경향성을 알아
보았다.

PVA 나노 섬유를 종이에 10 분 방사 한 후 CTA 마이크로 섬
유를 방사하여 제조한 복합체의 경우 박리 강도가 평균 0.24 N으로
측정되었다. 반면 PVA를 방사하지 않은 경우에는 CTA 마이크로
섬유의 방사 시간에 관계 없이 박리 강도를 측정 할 수 없었다. 이
를 통해 PVA 나노 섬유가 CTA 마이크로 섬유와 종이 사이에 접
착을 매개하는 것으로 추측해 볼 수 있었다. 모든 종이 복합체에서
PVA 나노 섬유의 방사 시간이 동일 할 때 CTA 마이크로 섬유의
방사 시간을 5 분에서 60 분까지 증가시켜도 박리 강도는 큰 차이

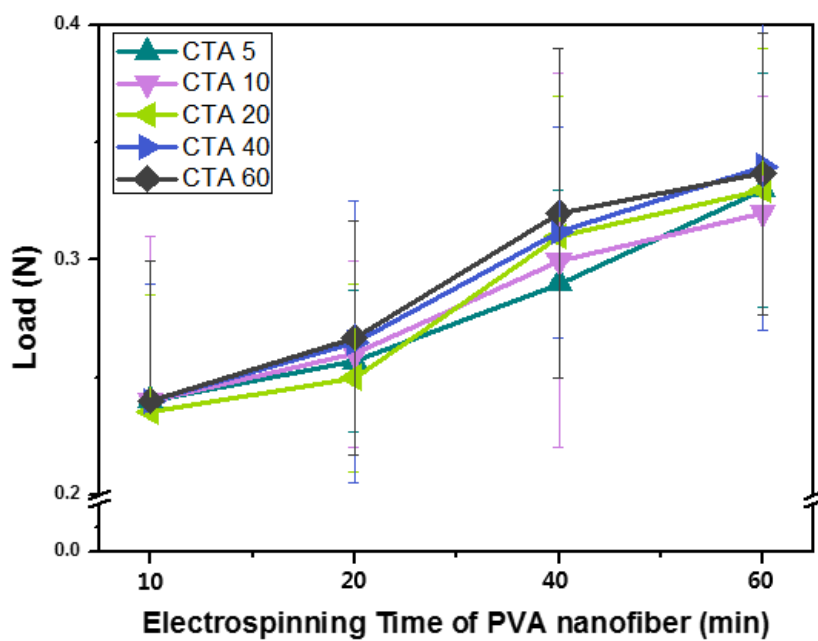


Figure 15. Splitting resistance of paper reinforced by electrospun PVA/CTA bilayer complex

가 없었다. 반면 CTA 마이크로 섬유를 방사하는 시간이 동일할 때 PVA 나노 섬유를 방사하는 시간을 10 분 에서 60 분 까지 증가시키면 박리 강도는 최대 0.097 N 증가한다. PVA 나노 섬유 방사 시간이 증가할수록 박리 강도는 커지며, CTA 마이크로섬유의 방사 시간에 관계 없이 PVA 나노 섬유 방사 시간이 같으면 유사한 박리 강도를 보인다.

종이 복합체의 박리 강도를 측정한 후 탈리된 종이들의 표면을 관찰한 결과를 **Figure 16**에 나타내었다. **16A**는 PVA 나노/CTA 마이크로 섬유 이중층 구조로 보강 처리해 준 종이 복합체의 박리 강도 실험 후 표면 사진이다. CTA 마이크로 섬유가 가장 먼저 관찰되고 마이크로 섬유의 공극 사이로 나노 섬유들이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. **16B**는 종이 복합체에서 분리되어 나온 CTA 마이크로 섬유의 표면 사진이다. **Figure 6**에서 확인하였던 CTA 마이크로 섬유와 동일한 형태를 띠고 있으며, 직경이 다른 섬유상은 전혀 관찰되지 않았다. 이를 통해 PVA 나노 섬유가 종이와 CTA 마이크로 섬유 사이의 접착을 매개한다는 것을 확인할 수 있었다.

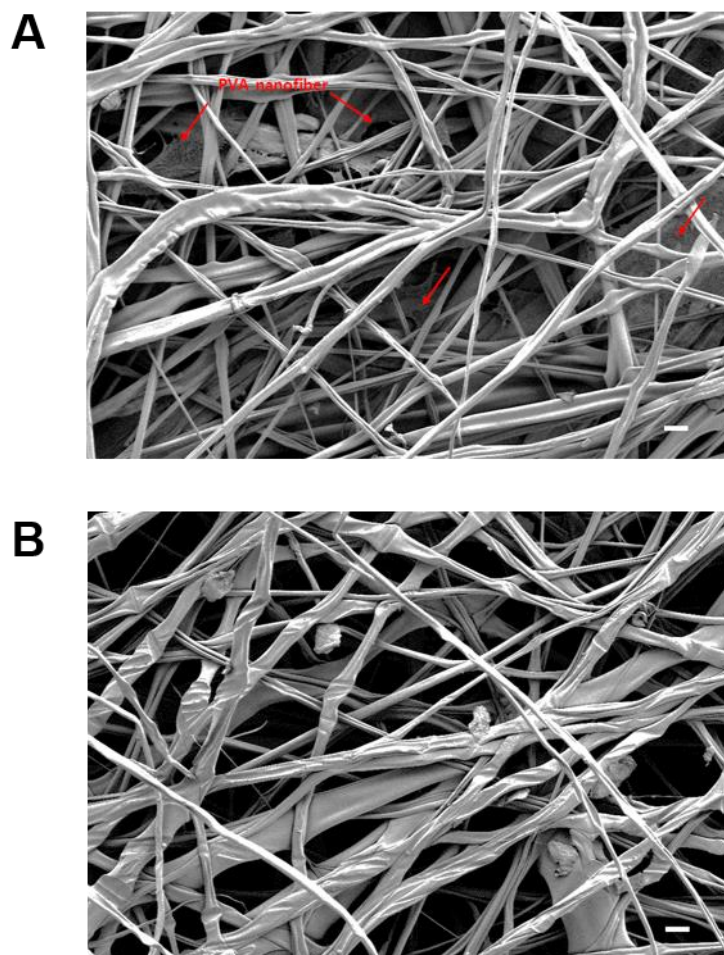


Figure 16. FE–SEM images of surface. (A) Paper reinforced by electrospun PVA/CTA bilayer complex and (B) CTA microfibers peeled from reinforced paper after splitting resistance test (Scale: 20 μm)

4.3.5 인장 지수

종이 복합체의 인장 지수를 **Figure 17A**에 나타내었다. 보강 처리를 하지 않은 종이의 인장 지수는 23.6 이었고 PVA 나노 섬유 없이 CTA 마이크로 섬유만 1, 2, 5, 10 분 간 방사하였을 때는 평균 22.6으로 감소하였다. PVA 나노 섬유를 10 분 간 먼저 방사한 후 CTA 마이크로 섬유로 보강한 종이 복합체는 평균 24.1로 인장 지수가 향상 되었다. 대부분의 종이 복합체에서 섬유의 종류에 관계 없이 방사 시간이 증가할수록 인장 지수가 증가하였으며, PVA 방사 시간의 증가에 따른 인장 지수의 증가량은 CTA 마이크로 섬유가 오래 방사된 종이 복합체 일수록 크게 측정되었다. **Figure 15**에 의하면 PVA 나노 섬유의 박리 강도는 방사 시간이 길어짐에 따라서 꾸준히 증가하므로 PVA 나노 섬유를 오래 방사하면 인장 지수도 함께 상승할 것이라고 예상하였다. 그러나 CTA를 1 분 방사한 복합 종이를 제외한 모든 종이 복합체는 PVA를 20 분 이상 방사하면 인장 지수가 큰 증가 없이 유지되었다. 따라서 CTA 마이크로 섬유의 방사량이 일정할 때 PVA 나노 섬유를 20 분 방사하는 것이 종이와 CTA 마이크로 섬유의 접착을 가장 효율적으로 매개할 수 있을 것으로 판단되었다.

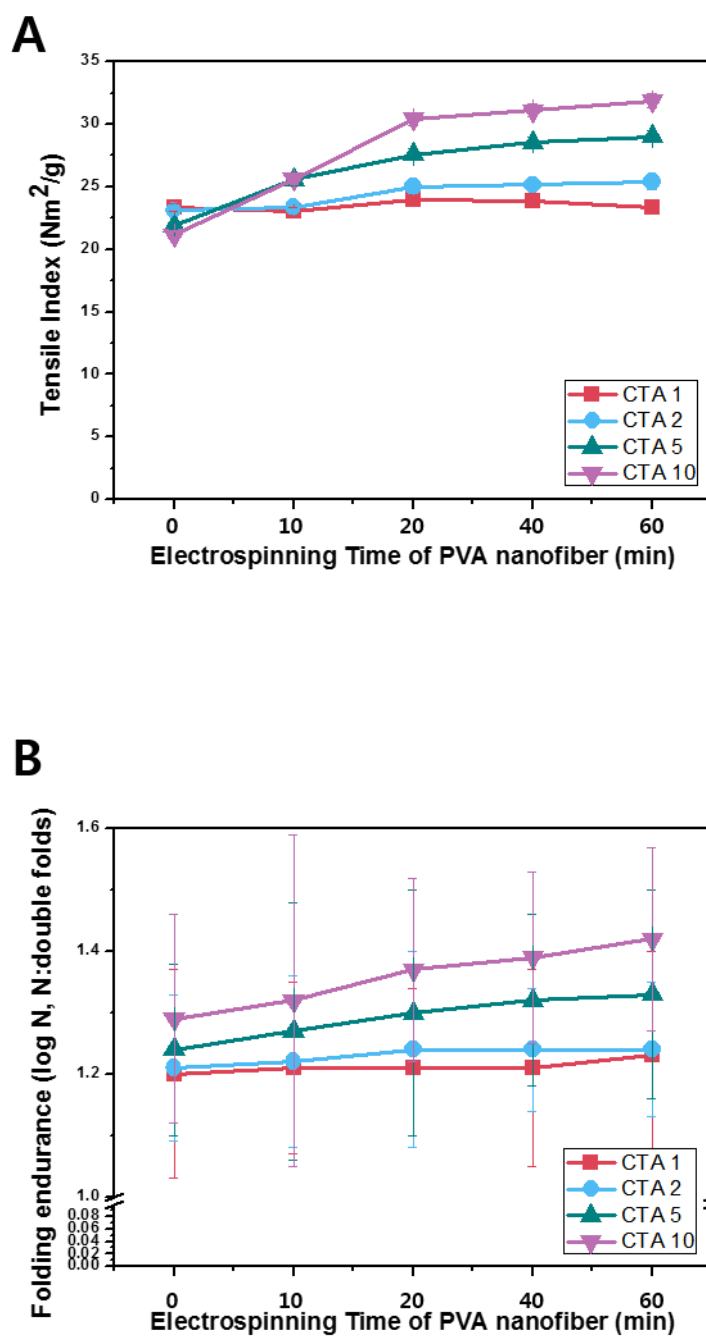


Figure 17. (A) Tensile index and (B) folding endurance of paper reinforced by electrospun PVA/CTA bilayer complex

4.3.6 내절도

종이 복합체의 내절도를 **Figure 17B**에 나타내었다. 나노/마이크로 섬유 이중층 구조와 복합화 하지 않은 무처리 종이의 내절도는 1.2 이고 모든 종이 복합체에서 CTA 마이크로 섬유의 방사 시간을 일정하게 두고 PVA 나노 섬유의 방사 시간만 증가시켜주었을 때 내절도가 크게 향상되었다. 4.2.6에서 PVA 나노 섬유 단일층으로 보강한 종이의 내절도는 향상되지 않았던 결과와 비교하면 CTA 마이크로 섬유가 종이의 굽힘에 대한 저항성을 증가시키는 것으로 판단된다.

Figure 12B를 통해 내절도를 0.1 향상시키기 위해서는 CTA 마이크로 섬유를 종이 위에 20 분 동안 방사해야 함을 확인하였다. **Figure 17B**에서는 PVA 나노 섬유를 20 분 방사 한 후 CTA 마이크로 섬유를 5 분 방사 하면 향상시킬 수 있다. 방사 시간은 **12B**가 더 짧지만, CTA 마이크로 섬유를 20 분 방사하면 종이의 두께는 약 1.8배, 무게는 1.3배 증가하여 인장지수는 감소한다. (**Figure 10D**). 따라서 PVA 나노 섬유로 종이와 CTA 마이크로 섬유간 결합력을 부여해 주는 것이 가장 효율적으로 내절도를 증가시키는 방법이었다.

PVA 나노 섬유와 CTA 마이크로 섬유의 방사 시간에 따른 종이 복합체의 보강 특성을 살펴보았다. PVA 나노 섬유는 두께나 무게의 증가에 큰 영향을 주지 않았으며 방사 시간이 길어질수록 박리 강도는 커졌다. 인장 지수와 내절도는 PVA 나노 섬유 방사 시

간이 길어질수록 높은 값을 보였다. 종이복합체의 모든 강도 특성은 CTA 마이크로 섬유에 방사 시간과 비례하여 증가하였다. 따라서 이후의 실험은 최대의 강도 증가를 보이면서 종이 복합체의 두께 및 무게 변화로 인한 영향은 비교적 작았던 CTA 마이크로 섬유의 방사 시간을 10 분으로 고정하였다.

4.3.7 가역성

종이 자료를 보강할 때에는 인장 지수나 내절도와 같은 기계적인 물성의 증가도 중요하지만, 추후 더 나은 보강법이 개발되었을 때에 적용이 가능하도록 현 보강 소재의 제거 용이성을 확보하는 것도 고려하여야 한다.[5] 본 연구에서 CTA 마이크로 섬유와 종이 간 접착력을 부여하기 위해 사용된 PVA 고분자는 수용성 이므로 보강 후 증류수에 담침하는 것만으로 제거 용이성을 확보할 수 있을 것이라고 예상하였다[12].

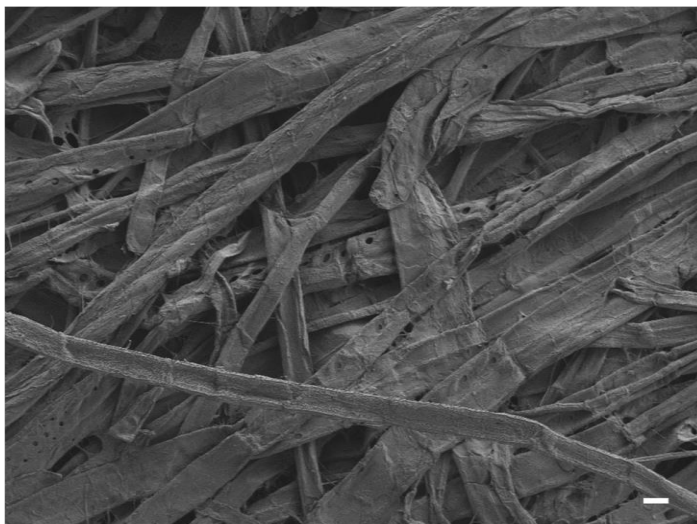
보강 처리를 하지 않고 증류수에 30 초간 증류수에 담침한 무처리 종이의 표면을 **Figure 18A**에 나타내었다. 실험에 사용된 종이의 경우 증류수에 담침하여도 섬유의 해리나 구조의 변화는 발생하지 않는 것으로 확인되었다. **Figure 18B**은 종이 복합체를 30 초 동안 증류수에 담침 했을 때의 종이 표면이다. **Figure 13A**에서 확인한 종이 복합체의 표면은 CTA 마이크로 섬유로 구성되어 있었고 마이크로 섬유 아래로 방사된 PVA 나노 섬유들이 보였다. 그러나 **18B**에는 종이 복합체 제조에 이용되었던 CTA 마이크로 섬유나

PVA 나노 섬유는 관찰되지 않았다.

이는 CTA 마이크로 섬유와 종이 섬유 사이에 위치하면서 표면적을 증가시켜 접착력을 부여하는 PVA 나노 섬유가 물에 대한 용해성이 좋기 때문이다[38, 42]. PVA 나노 섬유가 증류수에 용해되면서 종이에서 마이크로 섬유 매트도 함께 탈리 되어 제거되었다 [28].

따라서 전기 방사를 이용하여 PVA 나노/CTA 마이크로 섬유 이중층을 도입한 종이 복합체는 평소에는 우수한 접착력과 기계적 물성의 향상을 보이지만 짧은 시간 수분을 가해주는 것만으로 방사체가 종이에서 쉽게 제거될 수 있어 가역성이 탁월한 것으로 판단된다.

A



B

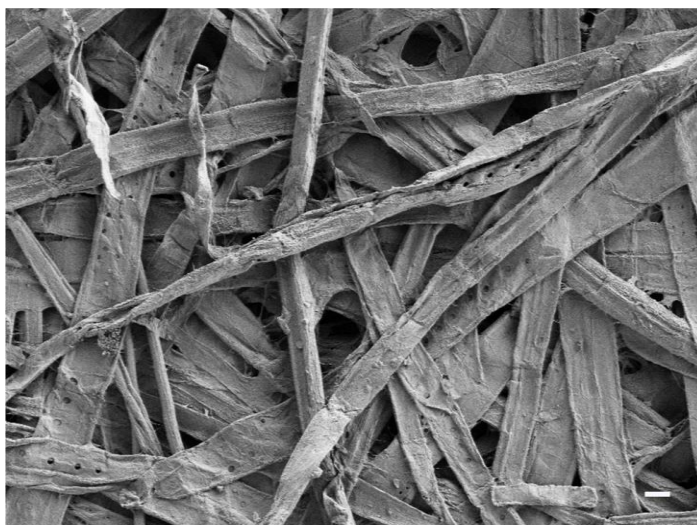


Figure 18. FE–SEM images of surface. (A) Untreated paper and (B) reinforced paper by electrospun PVA/CTA bilayer complex after soaking in distilled water for 30 seconds (Scale: 20 μm)

4.3.8 보존성

종이의 보강 처리는 단순히 기계적 물성을 향상 시키는 것만이 목적이 아니다. 보강 이후에 종이의 변색, 뒤틀림, 바스러짐 등의 물리, 화학적 변형이 최소화되어 초기의 상태를 오랜 기간 유지할 수 있어야 한다[7]. 이를 확인하기 위해서는 몇 년간 일정한 환경에서 보강 처리한 종이를 관찰해야 한다. 그러나 다년간의 변화를 모두 추적하는 것은 불가능 하므로 일정한 조건으로 설정된 온도와 습도 조건 하에서 짧은 시간 내에 종이를 노화시켜 자연노화된 종이의 형태를 모사하는 방법이 이용된다[6].

PVA 나노 섬유/CTA 마이크로 섬유 이중층을 종이 위에 방사하여 보강한 종이 복합체를 온도 105 °C, 습도 0 %의 건열 조건에서 인공 가속 노화 시킨 후 노화 일수에 따른 인장 지수를 평가한 그래프를 **Figure 19A**에 나타내었다. 막대그래프는 종이에 나노/마이크로 섬유 복합체로 보강해 준 후 인공 가속 노화 했을 때의 인장 지수이고 꺾은선 그래프는 아무런 처리도 하지 않은 종이를 인공 가속 노화 했을 때의 인장 지수이다. 무처리 종이는 초기 3일 동안 인장 지수가 가장 크게 감소하다가 3일 이후부터는 큰 변화가 없었다. 나노/마이크로 섬유 이중층으로 보강한 종이의 경우에는 초기 인장 지수를 인공 가속 노화 6일째가 될 때까지 유지하였으나 18일째 이상부터는 인장 지수가 감소하였다. 그러나 모든 가속 노화 조건에서 보강 처리한 종이의 인장 지수가 무처리 종子和 비교하여 훨씬 높은 값을 보였다.

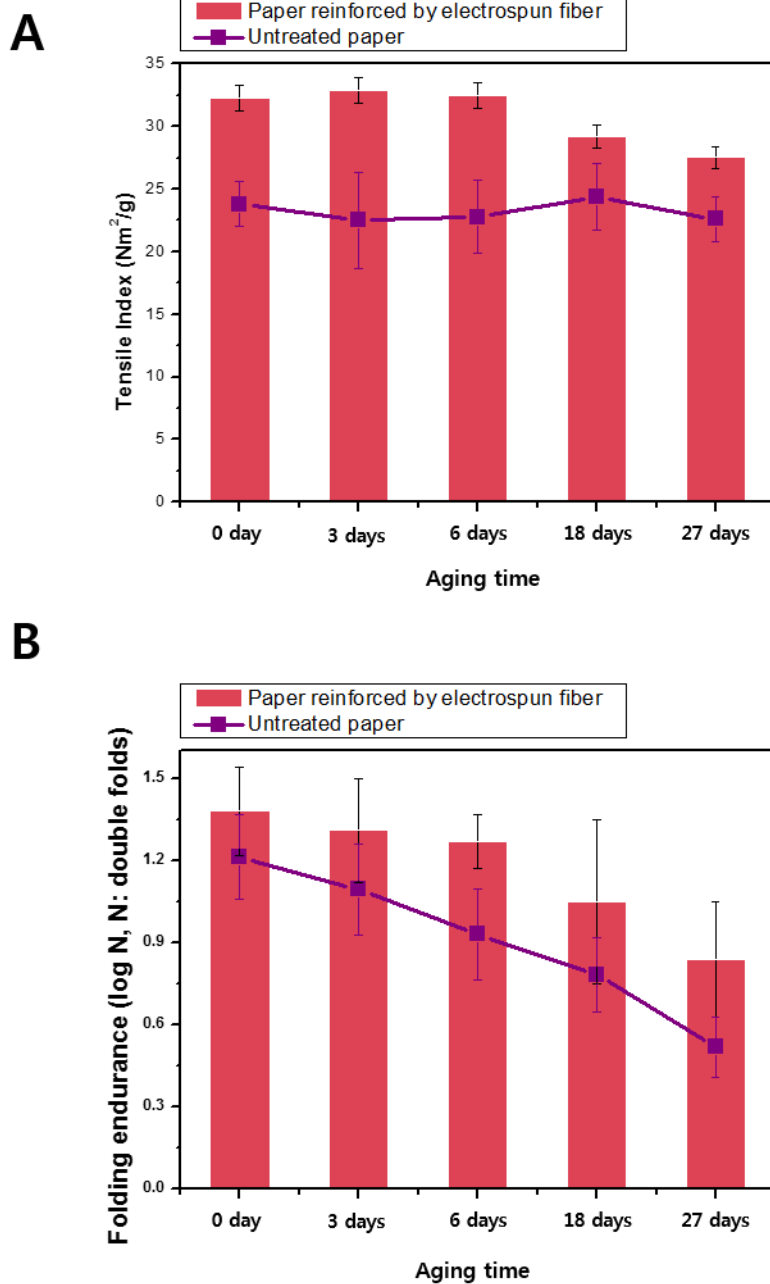


Figure 19. (A) Tensile index and (B) folding endurance of paper reinforced by electrospun PVA/CTA bilayer complex depending on aging time

Figure 19B는 가속 노화 일수에 따른 내절도를 나타낸 그래프이다. 무처리 죽지의 내절도는 급격하게 감소하여 노화 28일째가 되면 초기 내절도의 50 % 까지 감소하였다. 나노/마이크로 섬유 이중층으로 보강해 준 종이의 경우에도 노화 일수가 증가할수록 내절도는 감소하였으나 인장 지수와 마찬가지로 무처리 종이보다 높은 내절 횡수를 보였다.

결과적으로 나노/ 마이크로 섬유 이중층 구조로 종이를 보강해 줌으로써 종이에 높은 기계적 강도를 부여해 줄 수 있고, 고온에서도 이중층 기계적 강도를 유지함을 알 수 있었다.

4.4. 인공 노화 종이의 특성

앞서 전기방사를 이용한 나노/마이크로 섬유 이중층 구조의 도입은 종이와 우수한 접착력을 보임과 동시에 인장 지수와 내열도를 향상시킨다는 결과를 확인하였다. 그러나 새로운 보강 기술을 실제 고서에 적용시키기 위해서는 노화된 종이에 적용했을 때의 안정성에 대한 선행 연구가 필요하다[8, 61]. 안정성을 확인하기 위해 종이를 인공적으로 가속 노화 하여 인공 노화 종이를 제조 한 후 PVA 나노/CTA 마이크로 섬유 이중층 구조를 적용시켜보았다.

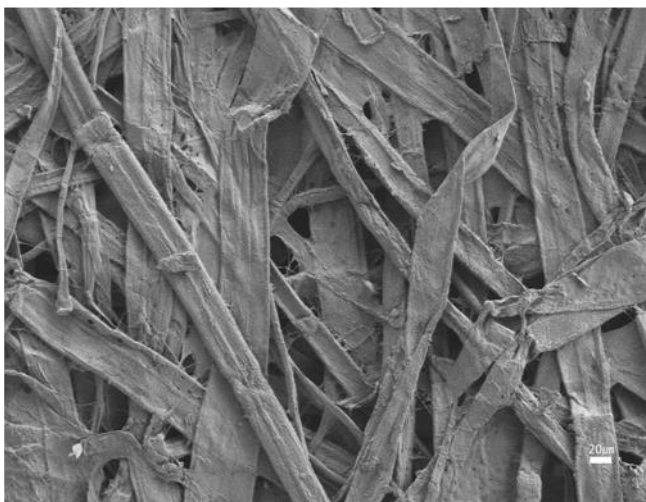
4.4.1 표면 구조

일반 종이와 27일 간 인공 노화 시킨 종이의 표면을 **Figure 20**에 나타내었다. **Figure 20A**는 일반 종이, **20B**는 27일 간 인공 노화 시킨 종이다. 섬유의 직경은 A, B 모두 약 30 μm 로 변화가 없었고 형상 역시 납작한 리본 형태로 동일하였다. 수백 μm 길이의 섬유 길이도 유지되었다.

4.4.2 백색도

종이는 노화가 진행되면서 산 가수분해와 산화에 의해 셀룰로스 분자가 끊어지면서 강도 저하 및 황변 현상이 발생한다[9, 24]. 그 중에서도 종이의 색은 겉모습에 크게 영향을 줌으로써 종

A



B

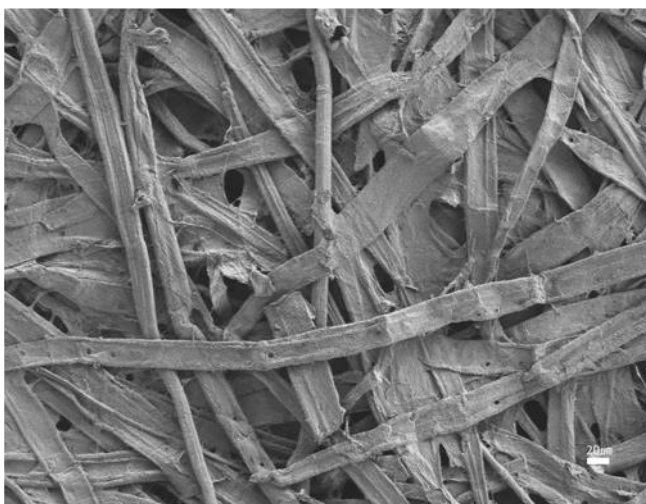


Figure 20. FE-SEM images of surface. (A) Untreated paper and (B) paper aged for 27 days (Scale: 20 μm)

이의 노화가 진행되었음을 육안으로 쉽게 확인할 수 있어 노화를 판단하는 중요한 인자로 여긴다. 백색도는 흰 정도를 나타내며, 475 nm의 특정 파장대를 이용하여 산화마그네슘에 대한 반사 정도를 기준으로 종이의 반사 정도를 백분율로 나타낸다. 종이를 인공 노화 처리 할 경우 390 ~ 492 nm 파장대에서 흡수성의 변화가 나타나기 때문에 종이의 노화 정도를 측정하는데 많이 이용된다[11].

인공 노화 시킨 종이의 백색도는 **Figure 21A**에 나타내었다. 초기 백색도가 65.2 %인 종이를 실험에 사용하였으나 노화 일수가 3, 5, 18, 27로 증가할수록 61 %, 56 %, 53 %, 50 % 까지 감소하여 노화가 진행되었음을 알 수 있었다.

4.4.3 인장 지수

인공 노화 종이의 인장 지수를 **Figure 21B**에 나타내었다. 인장 지수는 18일간 인공 노화 시킨 종이를 제외한 모든 시료에서 그 값이 감소하는 것으로 나타났다. 하지만 3일간 노화 시킨 종이에서 5.46 % 감소한 이후 급격한 변화 없이 평균 23을 유지하였다.

4.4.4 내절도

Figure 21C에 인공 노화 일수에 따른 종이의 내절도를 나타내었다. 내절도는 노화 일수가 증가할수록 감소 경향이 뚜렷했다. 이는 고온에서 종이를 구성하는 셀룰로오스 체인이 변형되면서 brittleness가 큰 폭으로 증가했기 때문이라고 판단된다[6].

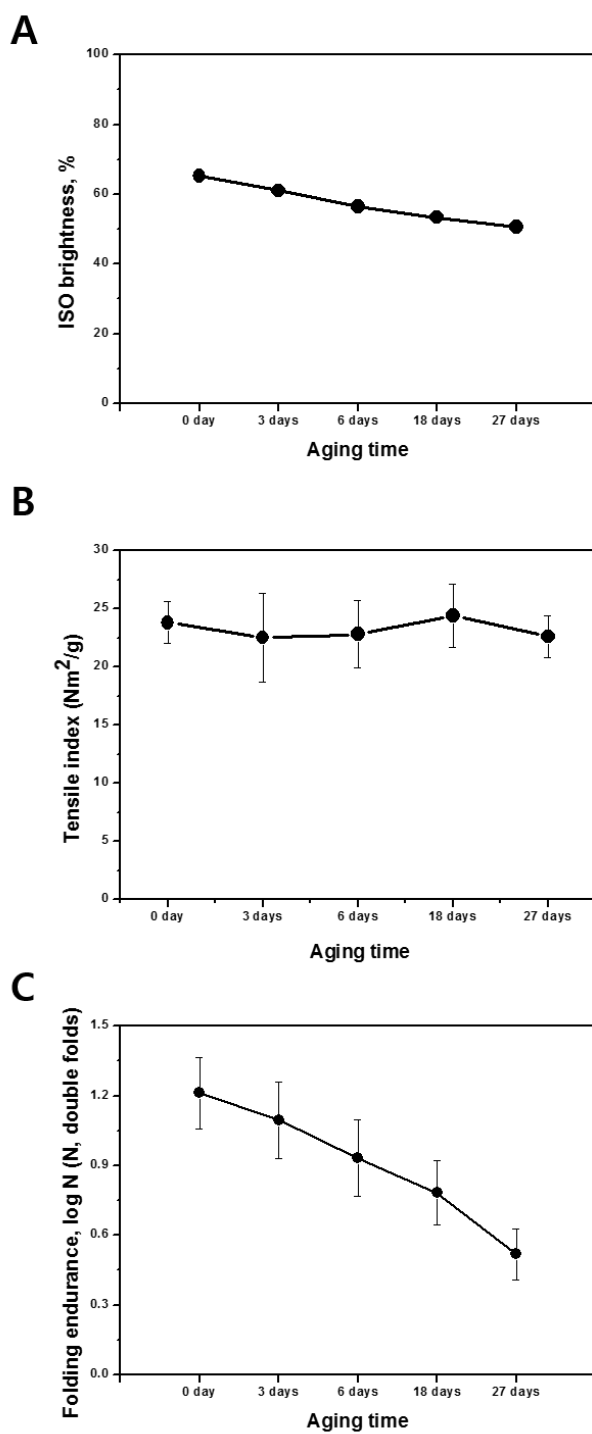


Figure 21. (A) ISO brightness, (B) tensile index and (C) folding endurance of paper depending aging time

4.5 이중층 전기 방사 섬유를 이용한 인공 노화 종이 강도 보강

4.3에서 PVA 나노/CTA 마이크로 섬유 이중층 구조로 종이 복합체를 제조 할 때 나노 섬유를 20 분 방사한 후 마이크로 섬유를 10 분 방사하는 것이 가장 효율적인 강도 보강 조건이었다. 따라서 이후의 이중층 구조는 모두 PVA 나노 섬유를 20 분 방사한 후에, CTA 마이크로 섬유를 10 분 방사하여 종이에 도입하였다.

4.5.1 인장 지수

4.4에서 제조한 인공 노화 종이를 나노/마이크로 섬유 이중층 구조체로 보강한 후의 인장 지수를 **Figure 22A**에 막대그래프로 나타내었다. X축은 인공 노화 종이의 노화 일수이며, 꺾은선 그래프는 나노/마이크로 섬유 이중층으로 보강하지 않은 노화 죽지의 인장 지수이다. 종이의 노화 정도에 상관없이 인장 지수는 보강하지 않은 노화 죽지보다 높았고 종이의 노화 일수에 따른 인장 지수의 변화 경향은 무처리 노화 종지와 보강한 노화 종지에서 동일하게 나타났다. 즉 나노/마이크로 섬유 이중층 구조체를 도입하여 종이를 보강하면 종이의 노화 정도에 관계없이 인장 지수를 증가시킬 수 있었다.

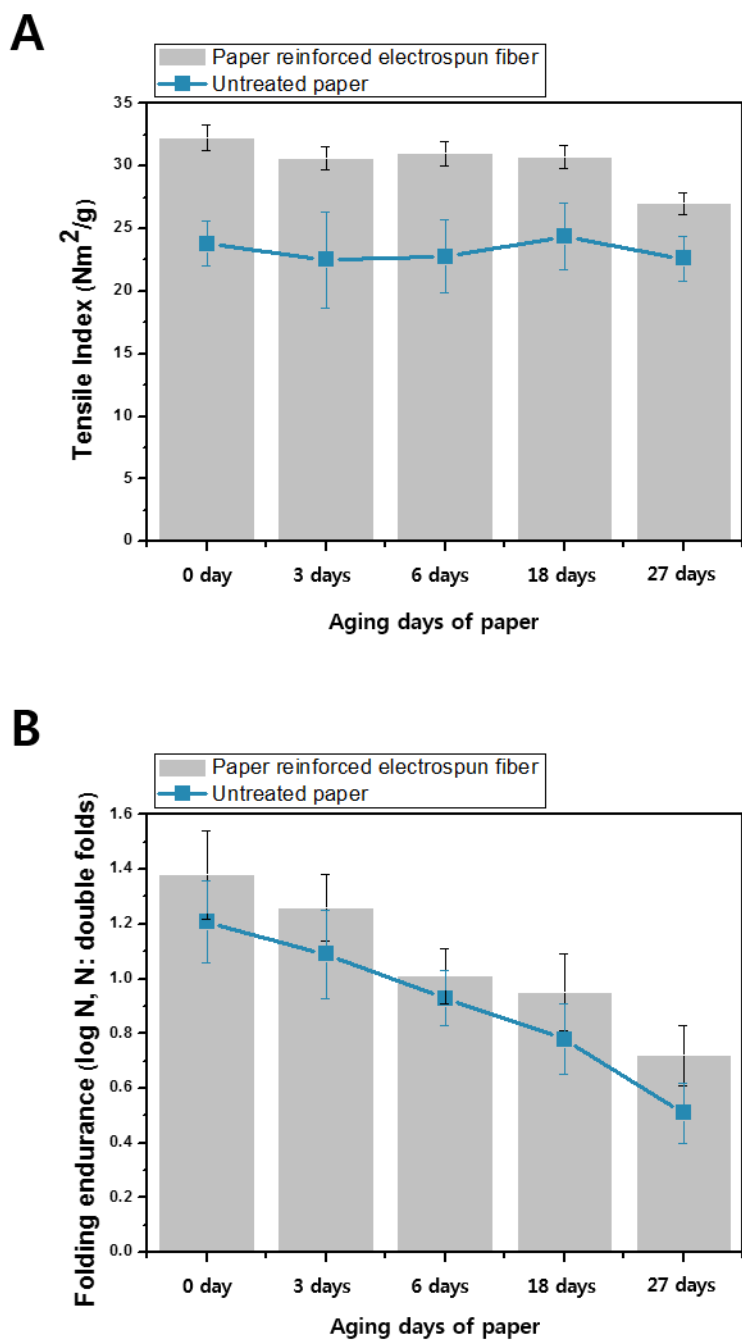


Figure 22. (A) Tensile index and (B) folding endurance of aged paper reinforced by electrospun PVA/CTA bilayer complex

4.5.2 내절도

인공 노화 종이에 나노/마이크로 섬유 이중층으로 보강한 후의 내절도를 **Figure 22B**에 나타내었다. 4.5.1의 인장 지수와 마찬가지로 종이 노화 정도에 상관 없이 모든 조건에서 보강 처리 하지 않은 노화 죽지 보다 높은 내절도를 보였으며 노화 일수에 따른 내절도 변화 경향은 무처리 노화 종기와 동일하게 나타났다. 결과적으로 나노/마이크로 섬유 이중층 구조체로 종이를 보강하면 종이의 노화 정도에 관계 없이 내절도 증가를 기대할 수 있었다.

4.6 고문서의 손상 유형에 따른 이중층 전기 방사 섬유 적용

물리적 손상이 발생한 고문서 종이에 PVA 나노/CTA 마이크로 섬유 이중층 구조체로 보강한 결과를 **Figure 23**에 나타내었다. PVA 나노/CTA 마이크로 섬유 이중층 구조체를 손상된 고문서의 뒷면에 방사하여 보강한 결과, **23A-1**과 **B-1**과 같이 분리 되어있던 조각이 나노/마이크로 섬유 구조체를 매개로하여 손상 전의 종이 형상과 유사하게 복원되는 것을 확인하였다.

결과적으로 나노/마이크로 이중층 구조체가 고온 등에서 종이를 구성하는 셀룰로오스가 변형되는 화학적 노화 뿐 만 아니라 천공이나 찢김과 같이 물리적인 손상이 발생하였을 때에도 적용이 가능하다는 것을 알게 되었다.

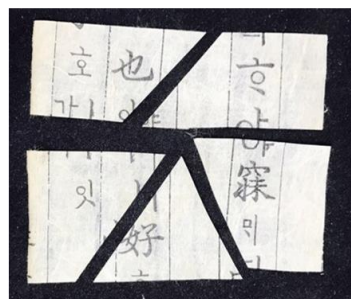
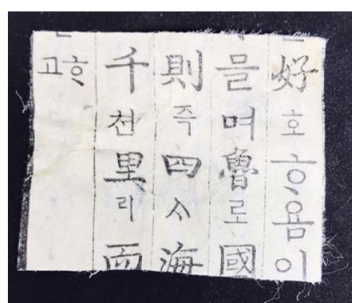
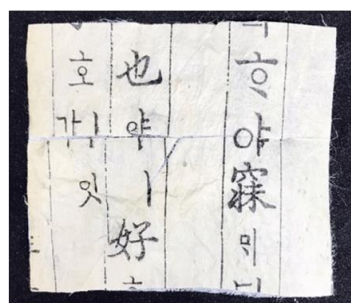
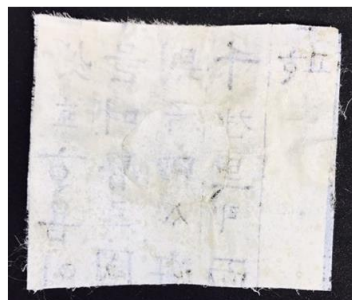
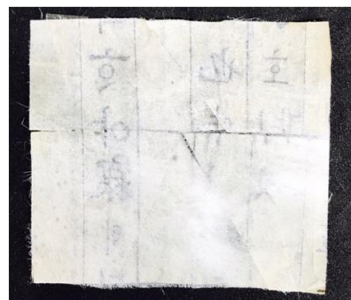
A**B****A-1****B-1****A-2****B-2**

Figure 23. Appearance of damaged old paper after reinforcing with electrospun PVA/CTA fiber bilayer complex; damaged type of (A) punched and (B) split

제 5 장 결 론

본 연구에서는 종이를 보강하기 위한 새로운 소재 탐색 및 기술을 적용하기 위해 전기방사를 이용하여 종이의 표면에 폴리비닐 알콜(Polyvinyl alcohol, PVA) 나노 섬유와 셀룰로오스 트리아세테이트(Cellulose triacetate, CTA) 마이크로 섬유를 이중층 구조로 도입, 종이와 복합체를 형성하여 기계적 강도를 향상시키고 가역성, 보존성을 획득하며 물리적으로 훼손된 부분을 복원하고자 하였다.

전기방사를 이용한 나노 섬유의 제조에는 PVA 35 wt% 수용액이 사용되었고 마이크로 섬유의 제조에는 CTA를 10 wt% 농도로 다이클로로메탄(Dichloromethane, DCM) 용매에 녹인 용액이 사용되었다. 전계방출주사현미경을 이용한 표면 구조 분석으로 PVA 나노 섬유는 종이를 구성하는 섬유를 훼손하지 않고 비표면적을 효율적으로 증가시켜 종이에 잘 결합할 수 있음을 확인하였고 초박막, 초경량의 특수성으로 인해 종이의 두께와 무게 및 강도 증가에 큰 영향을 주지 않음을 확인하였다. CTA는 안정적인 마이크로 직경의 섬유를 얻기 위해 DCM 단일 용매를 이용하였으며 방사 시간이 길어질수록 인장강도는 증가하였으나 두께와 무게가 비약적으로 증가하여 인장지수는 오히려 감소함을 확인하였다. PVA 나노/CTA 마이크로 섬유 이중층 구조체는 종이 위에 PVA 나노 섬유를 먼저 방

사하고 그 위에 CTA 마이크로 섬유를 방사하여 제조하였다. 표면 및 단면 구조 분석과 박리강도 측정을 통해 나노 섬유가 마이크로 섬유와 종이 간 접착을 매개하여 종이/나노 섬유/마이크로 섬유 다층 구조체로 이루어진 종이 복합체를 형성함을 확인하였다. 종이 복합체는 무처리 종기와 비교하여 인장지수가 최대 $6 \text{ N}\cdot\text{m}^2 / \text{g}$ 향상되었고 내절도는 0.2 상승하였다. 특히 PVA 나노 섬유를 20 분, CTA 마이크로 섬유를 10 분 방사했을 때 무게 및 두께의 비약적 증가 없이 방사시간대비 가장 큰 물성의 증가가 관찰되었다. 제조한 종이 복합체를 30 초간 증류수에 담침하여 PVA 나노/CTA 마이크로 섬유 이중층 구조체를 종이에서 쉽게 탈리시켜 가역성을 획득할 수 있었다. 또한 종이 복합체를 105°C 에서 인공 가속 노화 시킨 후 인장지수와 내절도를 살펴본 결과, 27 일 동안 인공 가속 노화시켜도 무처리 종기에 비해 인장지수는 최대 $10 \text{ N}\cdot\text{m}^2 / \text{g}$, 내절도는 최대 0.4 이상 높게 유지됨을 확인하여 내열성과 강도 보존성이 매우 우수함을 확인하였다. 3, 6, 18, 27 일 간 인공 가속노화 시켜 환경 변화 강도 저하가 발생한 종이에 나노/마이크로 섬유 이중층 구조체를 도입하였을 때, 종이의 노화 정도에 관계 없이 인장지수가 평균 $6 \text{ N}\cdot\text{m}^2 / \text{g}$, 내절도는 평균 1.5 향상됨을 확인하여 노화된 종이의 강도 보강에 효과가 있음을 살펴보았다. 마지막으로 찢어지거나 천공이 발생하는 등 물리적으로 손상된 고문서에 PVA 나노/CTA 마이크로 섬유 이중층으로 보강함으로써 나노/마이크로 이중층 구조체가 화학적으로 노화가 진행된 종이의 강도 향상뿐 아니라 물리적으

로 결손 된 부분을 보완하는 역할도 할 수 있음을 확인하였다.

참고 문헌

- [1] Baker, C., Methylcellulose and sodium carboxymethylcellulose: Uses in Paper Conservation, *Postprints from the AIC tenth annual meeting, Milwaukee, Wisconsin, 26-30 May, 1982*, 16-19 (1984).
- [2] Bristow, J. A. and Kolseth, P., Paper Structure and Properties, *Taylor & Francis* (1986)
- [3] Sundholm, F. and Tahvanainen, M., Paper conservation using aqueous solutions of calcium hydroxide/methyl cellulose 2. The influence of accelerated ageing temperature on properties of treated paper, *Restaurator*, 24, 178-188 (2003).
- [4] Feller, R. L. and Wilt, M. H., Evaluation of cellulose ethers for conservation, *Getty Publications* (1991)
- [5] Baty, J. W., Maitland, C. L., Minter, W., Hubbe, M. A. and Jordan-Mowery, S. K., Deacidification for the conservation and preservation of paper-based works: A review, *BioResources*, 5, 1955-2023 (2010).
- [6] Area, M. C. and Cheradame, H., Paper aging and degradation: recent findings and research methods, *BioResources*, 6, 5307-5337 (2011).
- [7] Kang, K.-H. and Kim, H.-J., Studies on the reinforcement treatment of aged Hanji using cellulose derivative solutions, *Journal of Korea Technical Association of The Pulp and Paper Industry*, 43, 40-48 (2011).
- [8] Eriksson, M., Pettersson, G. and Wågberg, L., Application of polymeric multilayers of starch onto wood fibres to enhance strength properties of paper, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 20, 270-275 (2005).
- [9] Page, D. H., A theory for the tensile strength of paper, *Tappi journal*, 52, 674-681 (1969).

- [10] Zhao, C., Zhang, H., Li, Z., Zhang, F. and Li, X., Further understanding the influence of fiber surface and internal charges on the interfiber bonding capability and resulting paper strength, *Cellulose*, 1–10 (2017).
- [11] Zheng, Z., McDonald, J., Khillan, R., Su, Y., Shutava, T., Grozdits, G. and Lvov, Y. M., Layer-by-layer nanocoating of lignocellulose fibers for enhanced paper properties, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 6, 624–632 (2006).
- [12] Hassan, C. M. and Peppas, N. A., Structure and applications of poly (vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods, *Biopolymers· PVA Hydrogels, Anionic Polymerisation Nanocomposites*, 37–65 (2000).
- [13] Koski, A., Yim, K. and Shivkumar, S., Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning, *Materials Letters*, 58, 493–497 (2004).
- [14] Yoon, Y. I., Moon, H. S., Lyoo, W. S., Lee, T. S. and Park, W. H., Superhydrophobicity of cellulose triacetate fibrous mats produced by electrospinning and plasma treatment, *Carbohydrate Polymers*, 75, 246–250 (2009).
- [15] Lan, T., Shao, Z. Q., Wang, W. J., Wang, F. J., Zhang, D. L., Wang, J. Q., Liu, Y. H. and Kong, L. L., Ultrafine cellulose triacetate mats electrospun by using co-solvent of DMSO/chloroform system, *Journal of Applied Polymer Science*, 131, (2014).
- [16] Postek, M. T., Vladár, A., Dagata, J., Farkas, N., Ming, B., Wagner, R., Raman, A., Moon, R. J., Sabo, R. and Wegner, T. H., Development of the metrology and imaging of cellulose nanocrystals, *Measurement Science and Technology*, 22, 024005 (2010).
- [17] Sim, K., Youn, H. J. and Jo, Y., Surface Modification of Cellulose Nanofibrils by Carboxymethylation and TEMPO-Mediated Oxidation, *Journal of Korea Technical Association of The Pulp and Paper Industry*, 47, 42–52 (2015).

- [18] Ranby, B. G., The cellulose micelles, *Tappi*, 35, 53-58 (1952).
- [19] Habibi, Y., Lucia, L. A. and Rojas, O. J., Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications, *Chemical reviews*, 110, 3479-3500 (2010).
- [20] Herrick, F. W., Casebier, R. L., Hamilton, J. K. and Sandberg, K. R., Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.:(United States)*, 37, (1983).
- [21] Abe, K., Iwamoto, S. and Yano, H., Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood, *Biomacromolecules*, 8, 3276-3278 (2007).
- [22] Ifuku, S. and Saimoto, H., Chitin nanofibers: preparations, modifications, and applications, *Nanoscale*, 4, 3308-3318 (2012).
- [23] Sim, K., Ryu, J. and Youn, H. J., Effect of the number of passes through grinder on the pore characteristics of nanofibrillated cellulose mat, *Journal of Korea Technical Association of The Pulp and Paper Industry*, 45, 35-41 (2013).
- [24] Seki, M., Sonoda, N., Morita, T. and Okayama, T., A new technique for strengthening book papers using cellulose derivatives, *Restaurator*, 26, 239-249 (2005).
- [25] Kim, K.-J., Lee, M.-H. and Eom, T.-J., Strengthening treatment of aged Hanji with water soluble polymers, *Journal of Korea Technical Association of The Pulp and Paper Industry*, 43, 1-10 (2011).
- [26] Youn, H.-J., Chin, S.-M., Ryu, J.-H. and Kwon, H.-S., Basic study on electrochemical properties of multilayered pulp fibers with polyelectrolytes, *Journal of Korea Technical Association of The Pulp and Paper Industry*, 39, 53-60 (2007).
- [27] Decher, G., Hong, J. and Schmitt, J., Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces, *Thin solid films*, 210, 831-835 (1992).
- [28] Decher, G., Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric

multicomposites, *science*, 277, 1232-1237 (1997).

[29] Wagberg, L., Forsberg, S., Johansson, A. and Juntti, P., Engineering of fibre surface properties by application of the polyelectrolyte multilayer concept. Part I: Modification of paper strength, *Journal of pulp and paper science*, 28, 222-228 (2002).

[30] Lin, Z., Renneckar, S. and Hindman, D. P., Nanocomposite-based lignocellulosic fibers 1. Thermal stability of modified fibers with clay-polyelectrolyte multilayers, *Cellulose*, 15, 333 (2008).

[31] Shiratori, S. S. and Rubner, M. F., pH-dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes, *Macromolecules*, 33, 4213-4219 (2000).

[32] Eriksson, M., Torgnysdotter, A. and Wågberg, L., Surface modification of wood fibers using the polyelectrolyte multilayer technique: Effects on fiber joint and paper strength properties, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 5279-5286 (2006).

[33] Reneker, D. H. and Yarin, A. L., Electrospinning jets and polymer nanofibers, *Polymer*, 49, 2387-2425 (2008).

[34] 김동복 and 박정호, 전기방사에 의한 나노섬유 제조 및 응용, *전기의 세계*, 52, 33-40 (2003).

[35] Kim, I.-D., Rothschild, A., Lee, B. H., Kim, D. Y., Jo, S. M. and Tuller, H. L., Ultrasensitive chemiresistors based on electrospun TiO₂ nanofibers, *Nano Letters*, 6, 2009-2013 (2006).

[36] Kim, J. s. and Reneker, D. H., Mechanical properties of composites using ultrafine electrospun fibers, *Polymer composites*, 20, 124-131 (1999).

[37] Yang, F., Murugan, R., Wang, S. and Ramakrishna, S., Electrospinning of nano/micro scale poly (L-lactic acid) aligned fibers and their potential in neural tissue engineering, *Biomaterials*, 26, 2603-2610 (2005).

[38] Kim, E. and Kim, J. H., Preparation of Chitosan/PVA Nanofiber Web and Film Using Co-electrospinning and Their Properties, *Textile*

Science and Engineering, 53, 75-82 (2016).

[39] Yao, L., Haas, T. W., Guiseppi-Elie, A., Bowlin, G. L., Simpson, D. G. and Wnek, G. E., Electrospinning and stabilization of fully hydrolyzed poly (vinyl alcohol) fibers, *Chemistry of Materials*, 15, 1860-1864 (2003).

[40] Jung, Y.-H., Cho, M.-S., Lee, U.-S., Khil, M.-S., Pak, P.-K. and Kim, H.-Y., Electrospun Poly (vinyl alcohol) Mats Prepared by Adding Malic Acid and Lactic Acid, *Textile Science and Engineering*, 44, (2007).

[41] Zhang, C., Yuan, X., Wu, L., Han, Y. and Sheng, J., Study on morphology of electrospun poly (vinyl alcohol) mats, *European polymer journal*, 41, 423-432 (2005).

[42] Park, K.-E., Park, S.-A., Kim, G.-H. and Kim, W.-D., Preparation and characterization of sodium alginate/PEO and sodium alginate/PVA nanofiber, *Polymer Korea*, 32, 206-212 (2008).

[43] Gu, M., Wang, K., Li, W., Qin, C., Wang, J.-J. and Dai, L., Preparation and characterization of PVA/PU blend nanofiber mats by dual-jet electrospinning, *Fibers and Polymers*, 12, 65-72 (2011).

[44] Naebe, M., Lin, T., Staiger, M. P., Dai, L. and Wang, X., Electrospun single-walled carbon nanotube/polyvinyl alcohol composite nanofibers: structure-property relationships, *Nanotechnology*, 19, 305702 (2008).

[45] Wong, K. K. H., Zinke-Allmang, M., Hutter, J. L., Hrapovic, S., Luong, J. H. and Wan, W., The effect of carbon nanotube aspect ratio and loading on the elastic modulus of electrospun poly (vinyl alcohol)-carbon nanotube hybrid fibers, *Carbon*, 47, 2571-2578 (2009).

[46] Khil, M. S., Kim, H. Y., Kang, Y. S., Bang, H. J., Lee, D. R. and Doo, J. K., Preparation of electrospun oxidized cellulose mats and their in vitro degradation behavior, *Macromolecular research*, 13, 62-67 (2005).

[47] Kim, C.-W., Kim, D.-S., Kang, S.-Y., Marquez, M. and Joo, Y. L., Structural studies of electrospun cellulose nanofibers, *Polymer*, 47, 5097-5107 (2006).

- [48] Kulpinski, P., Cellulose nanofibers prepared by the N-methylmorpholine-N-oxide method, *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 1855–1859 (2005).
- [49] Frenot, A., Henriksson, M. W. and Walkenström, P., Electrospinning of cellulose-based nanofibers, *Journal of applied polymer science*, 103, 1473–1482 (2007).
- [50] Viswanathan, G., Murugesan, S., Pushparaj, V., Nalamasu, O., Ajayan, P. M. and Linhardt, R. J., Preparation of biopolymer fibers by electrospinning from room temperature ionic liquids, *Biomacromolecules*, 7, 415–418 (2006).
- [51] Jung, Y.-S. and Jeong, Y.-J., Parametric Study on the Morphology of Electrospun Cellulose Web, *Textile Coloration and Finishing*, 24, 62–68 (2012).
- [52] Frey, M. W., Electrospinning cellulose and cellulose derivatives, *Polymer Reviews*, 48, 378–391 (2008).
- [53] Haas, D., Heinrich, S. and Greil, P., Solvent control of cellulose acetate nanofibre felt structure produced by electrospinning, *Journal of materials science*, 45, 1299–1306 (2010).
- [54] Liu, H. and Hsieh, Y. L., Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40, 2119–2129 (2002).
- [55] Han, S. O., Youk, J. H., Min, K. D., Kang, Y. O. and Park, W. H., Electrospinning of cellulose acetate nanofibers using a mixed solvent of acetic acid/water: Effects of solvent composition on the fiber diameter, *Materials Letters*, 62, 759–762 (2008).
- [56] Han, S. O., Son, W. K., Youk, J. H., Lee, T. S. and Park, W. H., Ultrafine porous fibers electrospun from cellulose triacetate, *Materials Letters*, 59, 2998–3001 (2005).
- [57] Son, W. K., Youk, J. H., Lee, T. S. and Park, W. H., Electrospinning of ultrafine cellulose acetate fibers: studies of a new solvent system and deacetylation of ultrafine cellulose acetate fibers, *Journal of*

Polymer Science Part B: Polymer Physics, 42, 5–11 (2004).

[58] Tungprapa, S., Puangparn, T., Weerasombut, M., Jangchud, I., Fakum, P., Semongkhon, S., Meechaisue, C. and Supaphol, P., Electrospun cellulose acetate fibers: effect of solvent system on morphology and fiber diameter, *Cellulose*, 14, 563–575 (2007).

[59] Megelski, S., Stephens, J. S., Chase, D. B. and Rabolt, J. F., Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers, *Macromolecules*, 35, 8456–8466 (2002).

[60] Li, Q., Xi, S. and Zhang, X., Conservation of paper relics by electrospun PVDF fiber membranes, *Journal of Cultural Heritage*, 15, 359–364 (2014).

[61] Torgnysdotter, A. and Wågberg, L., Influence of electrostatic interactions on fibre/fibre joint and paper strength, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 19, 440–447 (2004).

Abstract

Electrospun bilayer of Poly(vinyl alcohol)/cellulose triacetate fibers for reinforcement of paper

Eunsue Jeong

Department of Biosystems & Biomaterials Science and
Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Polyvinyl alcohol(PVA) and cellulose triacetate(CTA) polymer solutions were electrospun to form nanofibers and microfibers, respectively. The bilayer of nano/micro fibers was prepared by electrospinning PVA nanofibers on the paper followed by electrospinning CTA microfibers on the top of a PVA nanofiber layer. The structure of electrospun fibers was observed by FE-SEM and mechanical properties of electrospun layers and bilayers were characterized to investigate split resistance, tensile index, folding endurance, reversibility and

preservability.

Fiber/fiber joint formed between the layer of PVA nanofibers and paper was increased due to higher specific surface area of nanofibers. Meanwhile, the mechanical properties were not enhanced. The electrospun CTA microfibers on paper improved the tensile strength and folding endurance of the CTA/paper composite. However, the tensile index of the composite was decreased due to boosted weight and thickness of paper. In addition, no interaction between CTA layer and paper was observed.

The introduction of PVA nanofiber prior to CTA microfiber formation improved the adhesion to the target paper. Paper strength such as tensile index and folding endurance was enhanced as electrospinning time of CTA microfiber increased. The nano/micro bilayer was easily detached by the exposure of moisture for a short period of time about 30 seconds and the strength was maintained even at the high temperature of 105 °C. The strength of damaged paper could be restored by applying the PVA nanofiber/CTA microfiber bilayer to model paper, which was artificially aged paper. As a feasibility test, the PVA nanofiber/CTA microfiber bilayer was applied to punched or teared old documents and we confirmed that it could be a

reliable tool for the restoration of cultural paper heritages.

Keywords : Polyvinyl alcohol, Cellulose triacetate, Electrospinning, The nanofiber/microfiber bilayer, Mechanical properties, Restoration of aged paper

Student Number : 2015-23030